

# Summenfrequenzerzeugungsspektroskopie an Metallen, Oxiden und oxidgeträgerten Metallpartikeln

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades

Dr. rer. nat.  
im Fach Physik

eingereicht an der  
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät I  
Humboldt-Universität zu Berlin

von  
**Dipl.-Phys. Andreas Aumer**  
Geboren am 11.05.1980 in Regensburg

Präsident der Humboldt-Universität zu Berlin:  
Prof. Dr. Dr. h.c. Christoph Marksches

Dekan der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät I:  
Prof. Dr. Andreas Herrmann

Gutachter:

1. Prof. Dr. H.-J. Freund
2. Prof. Dr. H. Winter
3. Prof. Dr. G. Rupprechter

**eingereicht am:** 27.04.2010

**Tag der mündlichen Prüfung:** 21.06.2010



## Danksagung

Zuallererst möchte ich *Herrn Prof. Dr. Hans-Joachim Freund* für die Möglichkeit einer Promotion am Fritz-Haber-Institut unter optimalen Bedingungen und die interessante Fragestellung danken.

Mein Dank geht auch an *Herrn Prof. Dr. Helmut Winter* und *Herrn Prof. Dr. Günther Rupprechter* für die Begutachtung der Arbeit.

*Herrn Dr. Martin Sterrer* danke ich für die Betreuung und Unterstützung bei der Planung der Experimente. Seine stete Diskussionsbereitschaft und seine kontinuierlichen Anregungen haben viel zum Erfolg dieser Arbeit beigetragen.

Weiterhin danke ich den Mitgliedern der Arbeitsgruppe Katalyse/Laserspektroskopie, speziell *Herrn Dr. Frank Höbel* für die Einführung in das Messsystem, *Herrn Rhys Dowler* für die Mithilfe bei den Messungen und *Herrn Burkhard Kell* für technische Unterstützung.

Auch den Mitgliedern der Arbeitsgruppe Magnetische Resonanz, speziell *Herrn Dr. habil. Thomas Risse*, bin ich dankbar für die Möglichkeit IR- und STM-Messungen am ESR-Setup machen zu können. *Herrn Dr. Oleksander Bondarchuk* und *Frau Esther Kieseritzky* sei hier ebenfalls gedankt für die Mithilfe bei diesen Messungen.

Allen weiteren Mitgliedern der Abteilung Chemische Physik bin ich dankbar für die stete Hilfsbereitschaft und die angenehme Arbeitsatmosphäre. Speziell während der Mittagspause fand ein reger Austausch über apparative und experimentelle Fragestellungen zwischen den verschiedenen Doktorandengenerationen und Arbeitsgruppen statt.

Gedankt sei auch den Sekretärinnen Frau Manuela Misch und Gabi Mehnert, dem Kristalllabor, dem technischen Personal, PP&B, den Werkstätten und dem Elektroniklabor für die stets schnelle und kompetente Hilfe.



## Abstract

This thesis focuses on 4 different model systems of surface science. The experimental techniques used for the measurements include sum frequency generation (SFG), thermal desorption spectroscopy (TDS), low energy electron diffraction (LEED), Auger electron spectroscopy (AES), infrared adsorption spectroscopy (IRAS) and scanning tunneling microscopy (STM). By using SFG, measurements could be performed up to a pressure of 50 mbar. The systems under investigation were: CO on Pt(111), water on Ag(001) and on MgO/Ag(001), CO on Au/MgO/Ag(001), and CO on Au-Pd/MgO/Ag(001). The system of CO on Pt(111) exhibits a two peak-pattern under certain pressure and temperature conditions which has not been studied so far. Various experiments helped to elucidate the origin of this distinct behaviour. The measurements of water on Ag(001) and MgO/Ag(001) show that on MgO, water first adsorbs as a monolayer with a following multilayer, whereas on Ag(001) it adsorbs as a multilayer from the beginning. The monolayer can be studied below the multilayer and some resonances can be identified. For the case of Au/MgO/Ag(001), STM shows that the growth mode of Au depends on the thickness of the supporting MgO film, which can not be seen with spectroscopic methods. For mixed Au-Pd particles on MgO/Ag(001) a clear difference in the adsorption behaviour between pure metal particles and mixed particles can be seen, which is explained by an interaction between these metals. Annealing the mixed particles to 600 K leads to a segregation of the metals, where the Au atoms diffuse to the shell and the Pd atoms make up the core. The results of all these measurements are discussed in the light of recent publications.

keywords: CO, carbon monoxide, water, sum frequency generation, SFG, Pt(111), Platinum, Ag, MgO, silver, magnesium oxide, magnesia, catalysis, model catalyst, UHV, oxide, cluster, particle, metal



## Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit widmet sich der Untersuchung von 4 Modellsystemen der Oberflächenforschung. Die verwendeten experimentellen Methoden sind Summenfrequenzerzeugungsspektroskopie (SFG), Thermische Desorptionsspektroskopie (TDS), Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED), Augerelektronenspektroskopie (AES), Infrarotadsorptionsspektroskopie (IRAS) und Rastertunnelmikroskopie (STM). Durch die Verwendung von SFG waren Messungen bis zu 50 mbar möglich. Die untersuchten Systeme sind: CO auf Pt(111), Wasser auf Ag(001) und MgO/Ag(001), CO auf Au/MgO/Ag(001) und CO auf Au-Pd/MgO/Ag(001). Bei den Messungen von CO auf Pt(111) tritt unter bestimmten Druck- und Temperaturbedingungen eine bisher nicht näher untersuchte Doppelpeakstruktur auf, die genauer charakterisiert wurde. Die Untersuchungen von Wasser auf MgO/Ag(001) und Ag(001) zeigen, dass sich auf MgO/Ag(001) zuerst eine Monolage Wasser mit einer darauffolgenden Multilage ausbildet, wohingegen es auf Ag(001) von Beginn an in einer Multilagenschicht wächst. Die Monolage kann unter der Multilage gemessen werden und einige Resonanzen identifiziert werden. Für Au/MgO/Ag(001) zeigte sich mittels STM eine Abhängigkeit des Au-Wachstums von der Schichtdicke, die allerdings nicht spektroskopisch in Erscheinung tritt. Bei den Messungen an gemischten Au-Pd-Teilchen auf MgO/Ag(001) zeigen sich Unterschiede im Adsorptionsverhalten zwischen reinen Metallteilchen und gemischten Teilchen, die auf eine Wechselwirkung zwischen den beiden Metallen zurückzuführen ist. Nach Heizschritten auf 600 K reichern sich die Au-Atome im Mantel des Teilchens an, das Pd bildet den Kern. Die Ergebnisse aller Messungen werden unter Berücksichtigung neuer Veröffentlichungen diskutiert.

Schlagwörter: CO, Kohlenmonoxid, Wasser, Summenfrequenzerzeugungsspektroskopie, SFG, Pt(111), Platin, Ag, MgO, Silber, Magnesiumoxid, Magnesia, Katalyse, Modellkatalysator, UHV, Oxid, Cluster, Partikel, Metall





# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Experimentelle Grundlagen und Aufbau</b>	<b>5</b>
2.1	Theorie . . . . .	5
2.2	Experimenteller Aufbau . . . . .	11
2.2.1	SFG-Aufbau . . . . .	13
2.2.2	STM+IR-Aufbau . . . . .	17
<b>3</b>	<b>Messungen an CO auf Pt(111)</b>	<b>19</b>
3.1	Präparation . . . . .	22
3.2	c(4×2)-Struktur . . . . .	22
3.3	Hochbedeckungsstruktur . . . . .	24
3.3.1	LEED und TPD . . . . .	24
3.3.2	SFG-Messungen bei verschiedenen Drücken und Temperaturen .	24
3.3.3	Experimente mit $^{13}\text{CO}/^{12}\text{CO}$ -Gemischen . . . . .	28
3.3.4	Hochdruck mit Vorbelegung . . . . .	30
3.3.5	Messungen zur Reversibilität . . . . .	31
3.4	Diskussion . . . . .	33
3.5	Zusammenfassung . . . . .	35
<b>4</b>	<b>Messungen an <math>\text{H}_2\text{O}/\text{MgO}/\text{Ag}(001)</math></b>	<b>37</b>
4.1	Präparation . . . . .	40
4.2	$\text{H}_2\text{O}$ auf $\text{Ag}(001)$ . . . . .	41
4.2.1	TPD . . . . .	41
4.2.2	SFG . . . . .	42
4.2.3	O-dekorierte $\text{Ag}(001)$ -Oberfläche . . . . .	45
4.3	$\text{H}_2\text{O}$ auf $\text{MgO}/\text{Ag}(001)$ . . . . .	48
4.3.1	TPD . . . . .	48
4.3.2	SFG . . . . .	50
4.4	Zusammenfassung . . . . .	63

<b>5</b>	<b>Messungen an Au/MgO(001)/Ag(001)</b>	<b>65</b>
5.1	TPD- und SFG-Messungen . . . . .	68
5.1.1	Präparation . . . . .	68
5.1.2	Variation der Goldbeladung . . . . .	68
5.1.3	Variation der MgO-Schichtdicke . . . . .	74
5.1.4	Hochdruckserie . . . . .	77
5.1.5	Zusammenfassung . . . . .	78
5.2	IR- und STM-Messungen . . . . .	78
5.2.1	Präparation . . . . .	79
5.2.2	3-dimensionale Au-Cluster auf dünnen MgO-Filmen . . . . .	80
5.2.3	2-dimensionale Au-Cluster auf dünnen MgO-Filmen . . . . .	83
5.3	Zusammenfassung . . . . .	86
<b>6</b>	<b>Messungen zur CO-Adsorption auf Au-Pd-Legierungspartikeln</b>	<b>89</b>
6.1	Präparation . . . . .	90
6.2	Reine Metalle . . . . .	90
6.2.1	Pd-Teilchen . . . . .	90
6.2.2	Au-Teilchen . . . . .	92
6.3	Gemischte Teilchen . . . . .	93
6.3.1	Einfluss der Depositionsreihenfolge . . . . .	93
6.3.2	Variation des Au-Anteils bei Kodeposition . . . . .	98
6.4	Zusammenfassung . . . . .	100
<b>7</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>103</b>

# 1 Einleitung

Ziel der Katalyse-Forschung ist das maßgeschneiderte Design von Katalysatoren für bestimmte Reaktionen die einen hohen Umsatz und gleichzeitig eine 100%ige Selektivität für eine einzige Reaktion haben sollten. Um dies zu erreichen ist es notwendig, die zugrunde liegenden Reaktionsmechanismen auf atomarer Ebene zu erkennen und zu verstehen. Trotz zahlreicher Studien, die in den letzten Jahrzehnten auf diesem Gebiet betrieben wurden [1,2], liegen die zugrunde liegenden Mechanismen teilweise noch immer im Verborgenen.

Industrielle Katalysatoren liegen oftmals in polykristalliner Form vor und werden bei hohen Drücken und Temperaturen betrieben. Unter diesen Bedingungen ist es nicht möglich die zugrunde liegenden Mechanismen eindeutig zu klären, da einerseits die meisten Techniken der Oberflächenforschung nur im Ultrahochvakuum (UHV) funktionieren, andererseits stellt die komplexe Zusammensetzung und Oberflächenstruktur der verwendeten Katalysatoren ein Hindernis dar, da diese eine eindeutige Zuordnung zu einzelnen Reaktionsplätzen unmöglich machen. Bei Experimenten mit solchen industriellen Katalysatoren lassen sich zwar Daten über die Reaktivität und die Selektivität messen, dies sind aber nur makroskopische Größen, da der zugrunde liegende Mechanismus unverstanden bleibt. Verbesserte Katalysatoren lassen sich so nur nach dem Prinzip von Versuch und Irrtum herstellen.

Der Ansatz der in der Oberflächenforschung gemacht wird, ist die grundlegende Vereinfachung des Systems in verschiedenen Dimensionen [3]. Zum einen werden die Druck- und Temperaturbedingungen stark vereinfacht indem man bei niedrigen Temperaturen und bei niedrigen Drücken, typischerweise im UHV, arbeitet, was erst die Anwendung der meisten Techniken der Oberflächenphysik und -chemie ermöglicht, da diese ausreichend lange mittlere freie Weglängen der messenden Teilchen benötigen. Zum anderen wird eine Vereinfachung auf der Strukturseite vorgenommen, die zu messenden Proben bestehen meist aus Einkristallen die nur eine geringe Anzahl an verschiedenen Reaktionsplätzen anbieten, was eine Zuordnung zu diesen Plätzen möglich macht. Der Nachteil dieser Herangehensweise ist die unter Umständen zu starke Vereinfachung des oftmals komplexen Prozesses, der aus Reaktionen an vielen verschiedenen Reaktionsplätzen bestehen kann. Auch die vereinfachten Druck- und Temperaturbedingungen könnten die real ablaufenden Prozesse nicht richtig repräsentieren, da zwischen den Drücken im Experiment und in technischen Anlagen bis zu 15 Größenordnungen Unterschied liegen

und somit denkbar ist, dass die Prozesse in den zwei Umgebungen verschieden ablaufen.

Ein Weg um diese Lücken, die in der Literatur als *pressure gap* (Drucklücke) und *materials gap* (Materiallücke) bekannt sind, zu überbrücken, ist die Erweiterung der Oberflächenforschung in Gebiete mit komplexerer Umgebung.

Man geht von Einkristallen hin zu Modellkatalysatoren und erhöht damit die Anzahl der möglichen Reaktionsplätze, verwendet werden oftmals Metallcluster auf dünnen Oxidschichten die auf einem Metall gewachsen wurden [4–9]. Dies stellt einerseits ein gutes Abbild der realen Katalysatoren dar, da diese oftmals aus Metallen auf Oxiden bestehen, andererseits ist eine eingehende Charakterisierung der Probe mit Methoden der Oberflächenforschung möglich, da durch den dünnen Film noch Elektronentransfer möglich ist, was für einige der Methoden nötig ist.

Ein weiterer Schritt hin zu komplexeren Systemen ist die Entwicklung von Messmethoden, die auch bei höheren Drücken effektiv arbeiten. Dies kann geschehen durch die Modifizierung schon vorhandener UHV-Techniken für den Hochdruckbereich, wie es z.B. der Fall ist bei HP-XPS (high pressure-XPS) oder PM-IRAS (polarization modulation-IRAS), oder durch die Entwicklung neuer Messmethoden die kein UHV benötigen wie z.B. die in dieser Arbeit benutzte Technik der Summenfrequenzerzeugung (SFG). Hierbei beruht das Messprinzip auf der grenzflächensensitiven Messung von Photonen, was kein UHV für die Messung notwendig macht und auch die Messung vergrabener Grenzflächen ermöglicht, solange diese für die Photonen zugänglich sind [10–18].

Ziel der vorliegenden Arbeit ist die konsequente Ausnutzung der Vorteile der SFG-Methode zur Untersuchung von molekularer Adsorption auf Modelloberflächen (Metalle, Oxide, oxidgeträgerte Metallcluster). An insgesamt 4 Modellsystemen wurden Messungen unter anderem im UHV, für verborgene Grenzflächen und unter Hochdruckbedingungen durchgeführt.

Ausführliche Einführungen zu den einzelnen Systemen finden sich in den jeweiligen Kapiteln, hier werden die Projekte nur kurz präsentiert.

Als erstes Projekt, das in Kapitel 3 präsentiert wird, wurde die Adsorption von CO auf Pt unter verschiedenen Druck- und Temperaturbedingungen untersucht. Dabei zeigte sich das Auftreten einer neuen Struktur unter bestimmten Umständen, welche mit verschiedenen Methoden genauer charakterisiert wurde.

Ein zweiter Teil der Arbeit, der in Kapitel 4 vorgestellt wird, beschäftigt sich mit der Adsorption von H<sub>2</sub>O auf MgO/Ag(001), da für dieses System eine Verbesserung der katalytischen Aktivität vorhergesagt wird. Aus diesem Grund wird das Verhalten von H<sub>2</sub>O auf MgO bei verschiedenen Temperatur- und Druckbedingungen mittels TPD und SFG-Spektroskopie charakterisiert.

Das dritte untersuchte System ist Au auf MgO(001)/Ag(001), dargestellt in Kapitel 5, für dieses System werden 2D bzw. 3D-Wachstum der Goldteilchen für verschiedene

Filmdicken des MgO vorausgesagt. Die verschiedene Dimensionalität der Cluster auf verschieden dicken Filmen wird mittels STM bestätigt, anschließend werden mit IR-Spektroskopie und SFG-Spektroskopie Messungen an diesen System gemacht, um einen möglichen spektroskopischen Nachweis der unterschiedlichen elektronischen Eigenschaften der verschiedendimensionalen Cluster zu untersuchen.

In einem vierten Teil werden im Kapitel 6 gemischte Pd/Au-Teilchen auf dicken MgO-Filmen untersucht, wobei das Mengenverhältnis der beiden Metalle zueinander variiert wird und die resultierenden Eigenschaften mittels TPD und SFG-Spektroskopie charakterisiert werden. Dabei zeigt sich, dass sich das Gold durch Temperaturerhöhung in der Hülle der Teilchen anreichert.

Im abschließenden Kapitel 7 werden die Ergebnisse nochmals kurz zusammengefasst.



## 2 Experimentelle Grundlagen und Aufbau

Im folgenden Kapitel werden als erstes die Grundlagen der verwendeten experimentellen Technik der Summenfrequenzerzeugung (SFG, *eng.*: sum frequency generation) beschrieben, anschließend werden die verwendeten Messapparaturen präsentiert.

Bei der Summenfrequenzerzeugungsspektroskopie handelt es sich um eine vergleichsweise junge und unbekannte Methode, die aufgrund der zugrundeliegenden Physik grenzflächensensitiv ist und damit großes Potential für Messungen im Bereich der Oberflächenphysik hat. Aufgrund dieser Grenzflächensensitivität und der Tatsache, dass es sich um eine photonenbasierte Messmethode handelt, können deshalb auch Systeme untersucht werden, die mit anderen Methoden nicht für eine Messung zugänglich sind, im speziellen können damit z.B. Messungen unter Hochdruck, d.h. unter nicht-UHV-Bedingungen [19–22] oder an flüssig-fest Grenzflächen durchgeführt werden. Als Beispiele für die vielfältigen Möglichkeiten dieser leistungsfähigen Spektroskopiemethode dienen Messungen an der Grenzfläche flüssig-gasförmig [23], flüssig-fest [24], an Polymeren [25–27] und an Sub-Mikrometer-Suspensionen [28], wie auch Messungen zur Orientierung von Molekülen [29,30]. Auch die Verwendung zur zeitaufgelösten Spektroskopie mittels Pump-Probe Technik und ultrakurzen Pulsen [31], sowie die Entwicklung einer doppelt resonanten Technik (DR-SFG) [32] und einer 3-Strahlen-Methode (IR-IR-Vis) [33] zeigen wie breit anwendbar und ausgereift dieses Messprinzip inzwischen ist.

Für die weitverbreiteten Techniken der Infrarotspektroskopie (IR), Rastertunnelmikroskopie (STM) [34–36] Augerelektronenanalyse (AES) [37], Streuung von niederenergetischen Elektronen (LEED) [38] und thermisch programmierten Desorption (TPD) [39,40] die im Rahmen dieser Arbeit auch verwendet wurden, wird auf die entsprechende Spezialliteratur sowie einführende Lehrbücher (z.B. [1,41–47]) verwiesen.

### 2.1 Theorie

Die Summenfrequenzerzeugungsspektroskopie, kurz auch SFG genannt, basiert auf dem nichtlinearen optischen Effekt zweiter Ordnung der Erzeugung eines einzigen Photons aus zwei Photonen. Notwendig dafür ist aufgrund der Nichtlinearität neben intensiven Laserpulsen auch ein Bruch der Inversionssymmetrie an der zu untersuchenden Probe, wie er z.B. beim Übergang zwischen zwei Phasen vorhanden ist, was die SFG-Spektroskopie besonders geeignet macht zur Untersuchung von Grenz- und Oberflächen.

## 2 Experimentelle Grundlagen und Aufbau

Exzellente, ausführliche Darstellungen der zugrundeliegenden Theorie sind in der Literatur vorhanden [10–18], deshalb werden im folgenden die theoretischen Hintergründe nur kurz präsentiert.

Beim Prozess der Summenfrequenzerzeugung handelt es sich um einen nicht-linearen optischen Effekt zweiter Ordnung (zu nichtlinearer Optik siehe auch [48, 49]). In der klassischen, linearen Optik gilt, dass die Polarisierung eines Mediums linear zu einem einwirkenden E-Feld, z.B. einer elektromagnetischen Welle ist:

$$P = P^{(0)} + \varepsilon_0 \chi^{(1)} E \quad (2.1)$$

Dies ist nur ein Spezialfall der allgemeineren Beschreibung, die sich folgendermaßen als Taylorreihe schreiben lässt:

$$P_\alpha = P_\alpha^{(0)} + \sum_\beta \left( \frac{\partial P_\alpha}{\partial E_\beta} \right) E_\beta + \frac{1}{2} \sum_{\beta, \gamma} \left( \frac{\partial^2 P_\alpha}{\partial E_\beta \partial E_\gamma} \right) E_\beta E_\gamma + \dots \quad (2.2)$$

wobei  $\alpha, \beta, \gamma = x, y, z$ .

Mit den Definitionen der Suszeptibilitäten

$$\chi_{\alpha\beta}^{(1)} = \frac{\partial P_\alpha}{\partial E_\beta}, \quad \chi_{\alpha\beta\gamma}^{(2)} = \frac{\partial^2 P_\alpha}{\partial E_\beta \partial E_\gamma}, \quad \dots \quad (2.3)$$

ergibt sich:

$$P_\alpha = P_\alpha^{(0)} + \sum_\beta \chi_{\alpha\beta}^{(1)} E_\beta + \frac{1}{2} \sum_{\beta, \gamma} \chi_{\alpha\beta\gamma}^{(2)} E_\beta E_\gamma + \dots \quad (2.4)$$

wobei der erste Term für eine permanente, feldunabhängige Polarisierung des Mediums steht und der zweite Term verantwortlich ist für lineare optische Effekte wie z.B. Brechung. Ab dem dritten Term handelt es sich um Effekte der nichtlinearen Optik, die bei geringen Feldstärken nicht auftreten, da die Suszeptibilitäten größenordnungsmäßig stark abnehmen, oftmals vereinfachend beschrieben durch:

$$\chi^{(1)} \gg \chi^{(2)} \gg \chi^{(3)} \gg \dots \quad (2.5)$$

Effekte der nichtlinearen Optik sind also nur bei hohen Feldstärken messbar, wie sie z.B. bei gepulsten Lasern auftreten.

Um den Effekt der Summenfrequenzerzeugung deutlich zu machen, nimmt man als anregendes Feld die Überlagerung zweier monochromatischer, ebener Wellen, die in der allgemeinsten Form beschrieben werden durch:

$$E(\vec{r}, t) = E_1 e^{i(\vec{k}_1 \vec{r} - \omega_1 t)} + E_2 e^{i(\vec{k}_2 \vec{r} - \omega_2 t)} + c.c. \quad (2.6)$$

Betrachtet man nur eine Raumrichtung der anregenden Wellen, z.B. die z-Richtung, so



ergibt sich für die Komponenten der Polarisation, wenn man nur den nicht-linearen Teil berechnet:

$$\begin{aligned}
 P_{\alpha}^{(2)}(\omega) = \chi_{\alpha zz}^{(2)} \cdot (E_{1z}^2 + E_{2z}^2 & \\
 + E_{1z} e^{2i(\vec{k}_1 \vec{r} - \omega_1 t)} + E_{2z} e^{2i(\vec{k}_2 \vec{r} - \omega_2 t)} & \\
 + 2E_{1z} E_{2z} e^{i((\vec{k}_1 - \vec{k}_2) \vec{r} - (\omega_1 - \omega_2)t)} & \\
 + 2E_{1z} E_{2z} e^{i((\vec{k}_1 + \vec{k}_2) \vec{r} - (\omega_1 + \omega_2)t)} & )
 \end{aligned} \quad (2.7)$$

Nimmt man an, dass man nichtverschwindende Suszeptibilitätstensorelemente  $\chi_{\alpha zz}^{(2)}$  hat, so tauchen einerseits konstante Terme auf, aber auch weitere Terme, die bei der doppelten Frequenz oszillieren (SHG, eng.: Second Harmonic Generation) und solche die eine Frequenz haben, die der Differenz bzw. der Summe der anregenden Wellen entspricht (DFG und SFG). Diese Polarisation des Mediums ist wieder die Quelle für eine Welle die bei diesen Frequenzen schwingt, die Richtung dieser sich ausbreitenden Welle ist aufgrund der Impulserhaltung bekannt, es gilt:

$$\hbar \vec{k}_3 = \hbar(\vec{k}_1 + \vec{k}_2) \quad (2.8)$$

Bei Benutzung von IR und sichtbarem Licht ist der SFG-Strahl dicht beim sichtbaren Strahl, in diesem Fall kann man sich den SFG-Prozess vorstellen als eine gleichzeitige Anregung durch infrarotes und sichtbares Licht, dargestellt in Abb. 2.1. Dabei steigt die

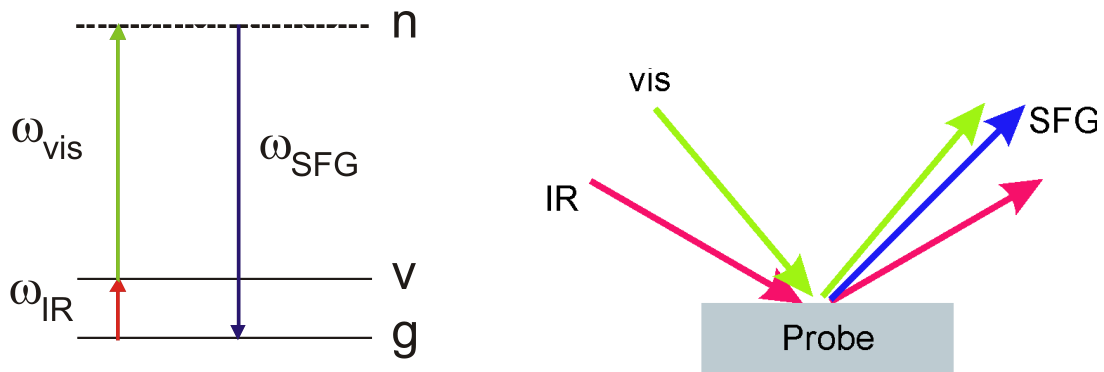


Abb. 2.1: Schematische Darstellung des SFG-Prozesses. Links: IR-Photonen regen das System in einen höheren Vibrationszustand an, anschließend wird es durch Photonen aus dem sichtbaren Spektrum in einen virtuellen Zustand angeregt, aus dem es durch Emission eines SFG-Photons in den Grundzustand zurückkehrt. Rechts: Vereinfachte Darstellung des experimentellen Aufbaus, räumlicher und zeitlicher Überlapp der Laserstrahlen führt zur Erzeugung des SFG-Strahls

Wahrscheinlichkeit für den SFG-Prozess an, wenn die Frequenz einer der Wellen einer Resonanzfrequenz des Systems entspricht, z.B. wenn man einen Vibrationsübergang des

Systems mit IR-Photonen anregt. Die SFG-Sensitivität ist also eine Multiplikation der IR- und der Raman-Sensitivitäten, was bedeutet, dass eine geringe Sensitivität für einen der Prozesse zu einer geringen Sensitivität des SFG-Signals führen kann.

Für ein Auftreten des Effektes muss mindestens ein Suszeptibilitätstensorelement  $\chi_{\alpha\beta\gamma}^{(2)}$  von Null verschieden sein. Da es sich um einen Tensor 3. Stufe handelt, gilt allgemein, dass eine Vorzeichenänderung in allen Raumrichtungen eine Vorzeichenänderung des Suszeptibilitätstensorelements zur Folge hat, z.B. gilt in z-Richtung bei Punktsymmetrie in x und y-Richtung:

$$\chi_{xy-z}^{(2)} = -\chi_{xyz}^{(2)} \quad (2.9)$$

Dies bedeutet wiederum für ein System mit Inversionssymmetrie, bei dem allgemein  $A(-z) = A(z)$  gilt, dass das Suszeptibilitätstensorelement verschwindet, da:

$$\chi_{xy-z}^{(2)} = -\chi_{xyz}^{(2)} = \chi_{xyz}^{(2)} = 0 \quad (2.10)$$

Die genannten nicht-linearen Effekte treten also ausschließlich dann auf, wenn die Inversionssymmetrie zumindest lokal in einem geeigneten Größenbereich gebrochen ist, wie z.B. bei Oberflächen, Grenzflächen, Polarisierungseffekten aufgrund von Adsorption, und nicht inversionssymmetrischen Kristallstrukturen wie GaAs.

Der Bruch von Symmetrien ist niemals unendlich klein, sondern immer eine kontinuierliche Funktion. Da es allerdings mathematisch einfacher zu beschreiben ist, wird oftmals ein vereinfachtes Bild von einer solchen Übergangsregion zu Hilfe genommen. Dabei teilt man diese Region in drei Regionen auf, bei denen nur eine dünne, homogene Grenzregion als optisch nicht-linear angesehen wird, die beiden anderen werden als linear angenommen und tragen daher nicht zum SFG-Signal bei. Mithilfe der Fresnelschen Theorie lassen sich die Felder in den einzelnen Bereichen berechnen, für das SFG-Feld in der Region weit weg von der Probe ergibt sich:

$$\vec{E}_{SFG} \cdot \vec{e}_{SFG} = \frac{-i\omega_{SFG}^2}{2c^2 |k_{1z,SFG}|} \cdot \chi_{eff}^{(2)} \cdot |\vec{E}_{IR}| \cdot |\vec{E}_{vis}| \quad (2.11)$$

wobei die skalare, effektive Suszeptibilität  $\chi_{eff}^{(2)}$  gegeben ist durch

$$\chi_{eff}^{(2)} = (F_{SFG} \cdot \vec{e}_{SFG}) \cdot \chi^{(2)} \cdot (F_{vis} \cdot \vec{e}_{vis}) \cdot (F_{IR} \cdot \vec{e}_{IR}) \quad (2.12)$$

Während des Experiments wird die Intensität des SFG-Feldes gemessen, diese ist gegeben durch:

$$I_{SFG} = \frac{c\epsilon_0}{2} \Re\left(\epsilon^{\frac{1}{2}}\right) \cdot |E|^2 \quad (2.13)$$

Somit erhält man insgesamt:

$$I_{SFG} = \frac{\omega_{SFG}^2 \cdot \sec(\theta_{SFG})}{2c^3 \varepsilon_0 (\varepsilon_{1,SFG} \varepsilon_{1,IR} \varepsilon_{1,vis})^{\frac{1}{2}}} \left| \chi_{eff}^{(2)} \right|^2 I_{IR} I_{vis} \quad (2.14)$$

Da der erste Term für einen gleichbleibenden, experimentellen Aufbau konstant ist, sieht man dass

$$I_{SFG} \propto \left| \chi_{eff}^{(2)} \right|^2 I_{IR} I_{vis} \quad (2.15)$$

Die SFG-Intensität ist jeweils proportional zu den Intensitäten des IR- und des sichtbaren Strahls, die bekannt sind, da sie während des Experiments gemessen werden können. Der Suszeptibilitätstensor jedoch ist eine theoretische Größe, deren Berechnung schwer ist, da zum einen ein Tensor 3. Stufe in 3 Dimensionen aus insgesamt 27 Elementen besteht, welche sich jedoch durch Symmetrie- und gruppentheoretische Argumente verringern lassen, und da zum anderen die genaue Modellierung einer Übergangsregion wie sie im Experiment auftritt kaum möglich ist. Deshalb bedient man sich eines einfachen Modells, das aus klar abgegrenzten Regionen besteht, was eine Berechnung der relevanten Größen erlaubt. Betrachtet man eine Oberfläche mit einem Adsorbat, so ist die wichtigste Annahme dabei, dass die Suszeptibilität aus zwei Anteilen besteht, ein Teil rührt vom Symmetriebruch an der Oberfläche her, der andere ist auf die adsorbierten Moleküle zurückzuführen.

$$\chi^{(2)} = \chi_{NR}^{(2)} + \chi_{ads}^{(2)} \quad (2.16)$$

Da man bei Messungen mit IR-Licht normalerweise keine Resonanzen an der Oberfläche trifft, wird der erste Teil als konstant angenommen und oft als nichtresonanter (NR) Hintergrund bezeichnet.

Der zweite Teil ist für spektroskopische Untersuchungen interessant, da Messungen meist mit Adsorbaten durchgeführt werden die eine Resonanz im IR haben, typischerweise CO. Man regt einen Vibrationsübergang im CO an und schließt z.B. anhand der Verschiebung der Übergangsfrequenz bei verschiedenen Bedingungen auf Bindungen zum Substrat (Blyholdermodell von CO auf Metalloberflächen siehe [50]). In der Nähe eines solchen Übergangs kann  $\chi^{(2)}$  genähert werden durch:

$$\chi_{ijk}^{(2)} = \frac{N \rho_g^0}{2\varepsilon_0 \hbar} \frac{\mu_{vg}^k}{[(\omega_{vg} - \omega_{IR}) - i\gamma_{vg}]} \alpha_{gv}^{ij} \quad (2.17)$$

wobei

$$\alpha_{gv}^{ij} = \frac{1}{\hbar} \sum_n \left( \frac{\mu_{gv}^i \mu_{vn}^j}{\omega_{ng} - \omega_{SFG}} + \frac{\mu_{gv}^j \mu_{vn}^i}{\omega_{ng} + \omega_{vis}} \right) \quad (2.18)$$

Dabei bezeichnet N die Moleküldichte auf der Oberfläche. Die SFG-Intensität ist quadratisch in  $\chi^{(2)}$ , also proportional zu  $N^2$ .

$\rho_g$  ist die Besetzungszahl des Grundzustandes.

## 2 Experimentelle Grundlagen und Aufbau

Die Abhängigkeit vom IR-Feld ist im zweiten Term gegeben,  $\mu_{vg}^k$  ist das Übergangsmatrixelement der k-ten Komponente des Dipoloperators für den Übergang zwischen den Schwingungszuständen g und v, welches nur von Null verschieden ist, wenn sich das Dipolmoment während der Schwingung ändert. Die Abhängigkeit von der IR-Frequenz ist eine komplexe Lorentzfunktion, deren Wert sich bei Annäherung an einen Vibrationsübergang  $\omega_{vg}$  signifikant vergrößert.

Der Term  $\alpha_{gv}$  ist die Übergangshyperpolarisierbarkeit 1. Ordnung und ist nicht von der IR-Frequenz abhängig, sondern nur von den vis- und SFG-Frequenzen. Er steht für die Ramanübergänge und ist nur dann nicht Null, wenn sich die Polarisierbarkeit während der Schwingung ändert.

Insgesamt kann man sich den SFG-Prozess vorstellen als einen Anti-Stokes-Raman-Prozess, der durch eine resonante IR-Anregung in einen Vibrationszustand signifikant verstärkt wird.

Die Suszeptibilität in Abhängigkeit von der IR-Frequenz kann also geschrieben werden als:

$$\chi_{ijk}^{(2)} = \chi_{ijk,NR}^{(2)} + \sum_q \frac{a_{ijk,q}}{(\omega_q - \omega_{IR}) - i\gamma_q} \quad (2.19)$$

wobei  $a_{ijk,q}$  für die Terme steht, die nicht von der IR-Frequenz abhängen und q für Resonanzen im IR-Bereich. Die anschauliche Darstellung einer solchen Resonanz in der komplexen Ebene ist in Abb. 2.2 gezeigt .

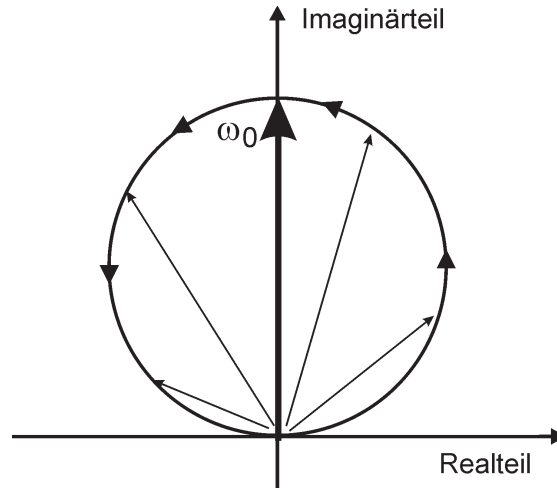


Abb. 2.2: Darstellung einer Resonanz in der komplexen Ebene. Die Phase dieser Resonanz ist 0, da ihr Maximum mit der Imaginärteilachse zusammenfällt. Ausführliche Erläuterung siehe Text.

Ist man weit unterhalb der Resonanzfrequenz, so ist der resultierende Vektor verschwindend klein und zeigt in Richtung der positiven Realteilachse. Kommt man der

Resonanz näher, so wächst der Betrag des Vektors an und seine Richtung dreht sich im Gegenuhrzeigersinn, an der Resonanz selbst hat er seine maximale Länge erreicht, bei der er in Richtung der Imaginärteilachse zeigt. Die Richtung des Maximums bezogen auf die Imaginärteilachse ist als die Phase der Resonanz definiert, im gezeigten Fall ist die Phase also 0. Gleichwertig dazu ist die Definition der Phase als Richtung des Vektors bei verschwindender Frequenz bezogen auf die Realteilachse. Nimmt die Frequenz weiter zu, so nimmt die Länge des Vektors wieder ab und er dreht weiter im Gegenuhrzeigersinn, bis er bei weit entfernten Frequenzen verschwindend klein ist und in Richtung der negativen Realteilachse zeigt.

Experimentell zugänglich ist die Intensität des SFG-Feldes, die proportional zu  $|\chi^{(2)}|^2$  ist. Man hat also zu beachten, dass nicht nur die Quadrate der einzelnen Beiträge auftreten, sondern auch gemischte Terme. Da die Terme komplexe Größen sind, tritt zwischen ihnen im allgemeinen eine Phasendifferenz auf, die durch Phasenfaktoren beschrieben wird. Man kann die Intensität in komplexen Polarkoordinaten ( $A = |\vec{r}|$ ,  $\phi$  = Polarwinkel) schreiben als:

$$I_{SFG} \propto \left| A_{NR} e^{i\phi_{NR}} + \sum_q A_q e^{i\phi_q} \right|^2 \quad (2.20)$$

Dabei stellt der zweite Term eine allgemeine Polarschreibweise der Resonanzen dar, deren Frequenzabhängigkeit nicht explizit dargestellt wird. Nimmt man z.B. nur eine Resonanz an, so sieht man nach Quadratbildung durch Multiplikation mit dem komplex konjugierten:

$$\begin{aligned} I_{SFG} &\propto A_{NR}^2 + A_q^2 + A_{NR} A_q e^{i(\phi_{NR} - \phi_q)} + A_{NR} A_q e^{i(\phi_q - \phi_{NR})} \\ &= A_{NR}^2 + A_q^2 + 2A_{NR} A_q \cos[(\phi_q - \phi_{NR})] \end{aligned} \quad (2.21)$$

Man sieht, dass im Falle eines kleinen nichtresonanten Hintergrundes das Messsignal von den Resonanzen geprägt ist.

Wird der nichtresonante Hintergrund jedoch größer, so wird die Form der Kurve im Allgemeinen auch vom gemischten Term, also auch vom Verhältnis der Amplituden zueinander und von der Phasendifferenz zwischen Signal und Hintergrund beeinflusst. So können neben Lorentzförmigen Peaks auch Dips oder S-förmige Kurvenformen auftreten, Abb. 2.3 zeigt verschiedene Formen aufgrund von verschieden starken Hintergründen, in Abb. 2.4 wird eine mögliche Abhängigkeit der Kurvenform von der Phasendifferenz zwischen Signal und Hintergrund dargestellt.

## 2.2 Experimenteller Aufbau

Die Experimente wurden an 2 verschiedenen Apparaturen durchgeführt. Diese werden im Folgenden kurz vorgestellt.

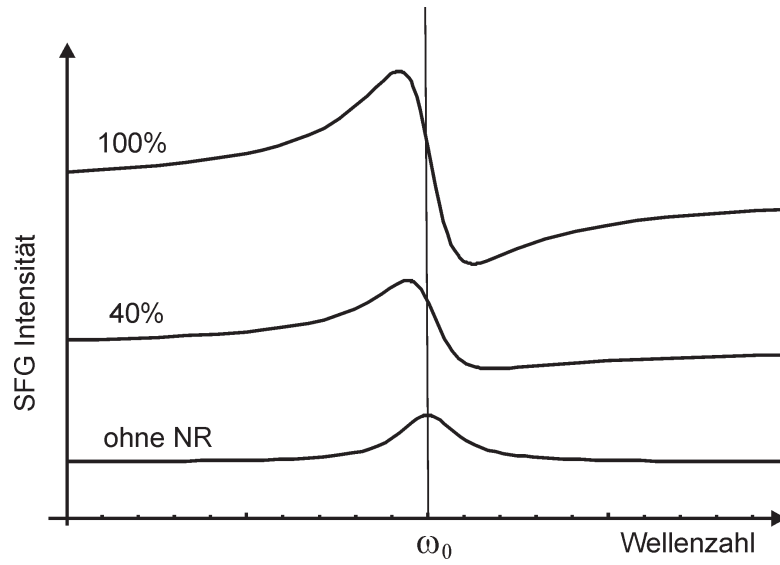


Abb. 2.3: Verschiedene Formen der SFG-Kurve aufgrund von verschieden großen nicht-resonanten Hintergründen. Die Angaben beziehen sich auf die Größe der Hintergrundamplitude im Verhältnis zur Signalamplitude. Die Kurven sind gegeneinander in Richtung der Ordinate verschoben

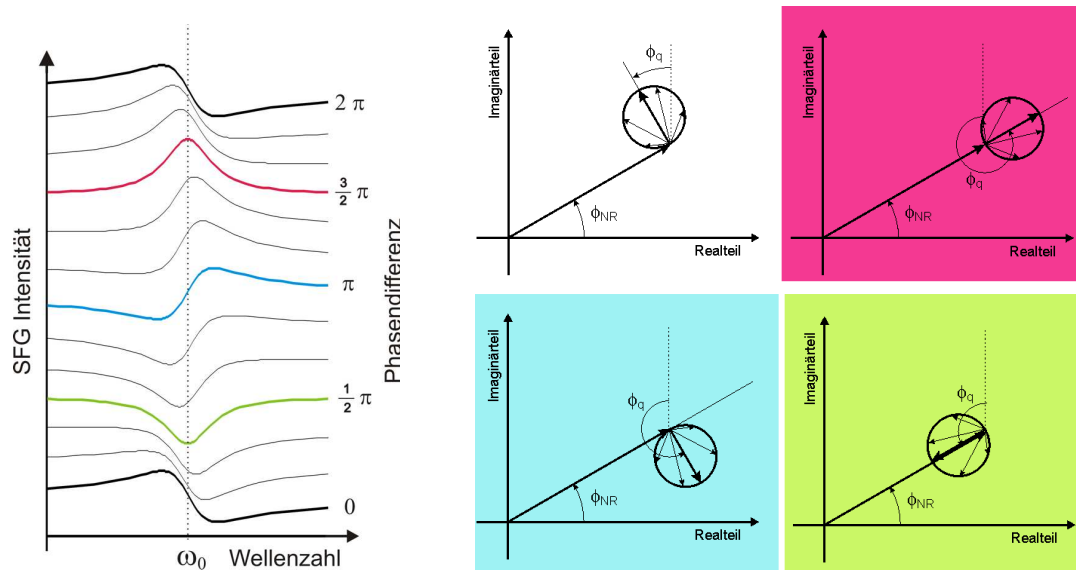


Abb. 2.4: Die Abhängigkeit der SFG-Kurvenform von der Phase zwischen Signal und Hintergrund

### 2.2.1 SFG-Aufbau

Als erstes wird der experimentelle Aufbau des verwendeten SFG-Messsystem beschrieben, der sich aufteilen lässt in einen Ultrahochvakuum-Teil (UHV) und einen optischen Teil, der zur Erzeugung und Detektion der Laserpulse dient.

Der UHV-Teil besteht im wesentlichen aus zwei Kammern, einer Präparationskammer und einer hochdruckkompatiblen Messkammer. Die zu untersuchende Probe ist mit einem Tantaldrahtgitter an zwei Molybdän-Stehern befestigt und kann mittels eines  $xyz\phi$ -Manipulators innerhalb der Kammern bewegt werden und mittels Kühlung durch flüssigen Stickstoff und Direktstromheizung auf verschiedene Temperaturen gebracht werden, wobei diese mithilfe eines NiCr/Ni-Thermoelementes (Typ K) gemessen wird, das auf der Rückseite der Probe angeschweißt wurde.

Die Präparationskammer verfügt über Komponenten die zur Herstellung der Proben notwendig sind: eine Sputter-Gun, die zur Reinigung der Probe durch Beschuss mit beschleunigten Argon-Ionen dient, einen dreifach-Metallverdampferofen in dem mittels Elektronenstoßheizung verschiedene Metalle verdampft werden können, und Feindosierventile für den Gaseinlass. Zum anderen ist ein LEED/AES-System (ErLEED) angebracht, das zur Kontrolle der strukturellen und chemischen Eigenschaften der Probe dient. Mittels eines differentiell gepumpten Quadrupol-Massenspektrometers (QMS) können TPD-Messungen durchgeführt werden. Die gesamte Kammer wird mit einer Turbomolekularpumpe (TMP) gepumpt und hat einen Basisdruck von  $2 \times 10^{-10}$  mbar, der mithilfe eines Ionisationsmanometers gemessen wird. Zum optischen Kontrolle sind Fenster angebracht.

Die Messkammer (siehe Abb. 2.5) zeichnet sich dadurch aus, dass sie ein kleines Volumen besitzt, in dem neben der Probe nur ein Ionisationsmanometer vorhanden ist.

Das kleine Volumen ermöglicht ein effizientes Pumpen mittels einer TMP mit Drücken von etwa  $1 \times 10^{-10}$  mbar, auch hier ist Gaseinlass mittels Feindosierventilen möglich. Der optische Zugang zu der Probe für die Laserpulse erfolgt durch zwei angebrachte  $\text{CaF}_2$ -Fenster, die gute Transparenz in den relevanten Wellenlängenbereichen aufweisen.

Der optische Teil des Messsystems, der auf einem luftgefederten optischen Tisch aufgebaut ist, ist in Abb. 2.6 schematisch dargestellt. Die Komponenten zur Pulserzeugung stammen von der Firma EKSPLA (PL 501, H500, PG401 VIR/DFG) und bestehen aus einem Laser mit nachgeschalteten nichtlinearen Kristallen, die der Konvertierung des Laserlichts in durchstimmbares IR-Licht dienen. Des weiteren ist ein Detektionssystem zur Registrierung der erzeugten SFG-Pulse vorhanden.

Der Nd:YAG Laser besteht aus einem Oszillator- und einem Verstärkungsteil. Im Oszillatorkreislauf erzeugt ein mittels Blitzlampen gepumpter Nd:YAG-Kristall in einem Resonator durch aktive und passive Modenkopplung 50 Laserpulse pro Sekunde von

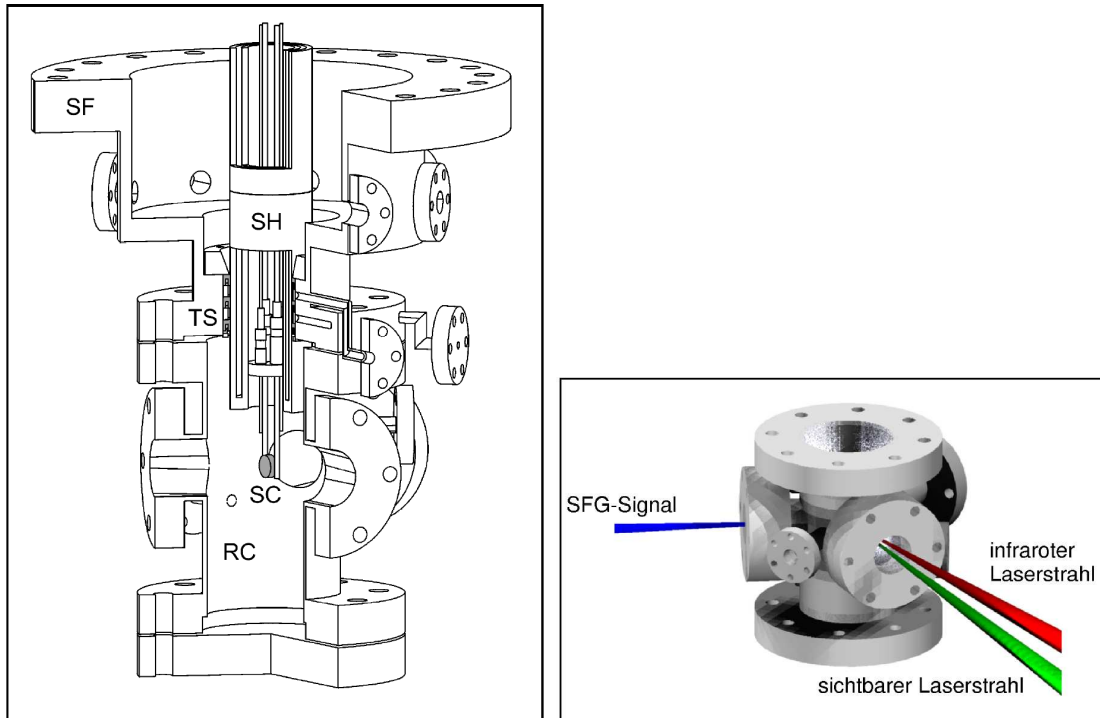


Abb. 2.5: Schnittzeichnung der Messkammer. Die Abdichtung zur Präparationskammer erfolgt durch Teflonringe. Entnommen aus [19]

ca. 25 ps Länge, die eine Energie von 600-700  $\mu\text{J}$  aufweisen. Die Fundamentalfrequenz des Laserübergangs ist dabei 1064 nm. Diese Pulse werden im Verstärkerteil durch zweimaliges Durchlaufen eines weiteren blitzlampengepumpten Nd:YAG-Stabes auf bis zu 30 mJ verstärkt.

Der resultierende Laserstrahl wird aufgespalten, Teile davon werden in nichtlinearen  $K^*DP$  Kristallen frequenzverdoppelt bzw. verdreifacht (Second Harmonic/Third Harmonic Generation SHG/THG). Der 532 nm-Strahl wird mittels Spiegeln auf die zu untersuchende Probe geleitet, die Veränderung der optischen Weglänge erlaubt dabei eine zeitliche Überlagerung des Strahls mit dem zweiten Strahl. Im Strahlengang des 532 nm-Strahles befinden sich noch Polarisatoren und ein Glan-Taylor-Prisma, um eine Polarisation des Strahls, sowie eine Abschwächung zu ermöglichen. Alle in dieser Arbeit vorgestellten Messungen wurden mit ca. 250  $\mu\text{J}$  Energie des sichtbaren Strahls gemessen, die Polarisation der Strahlen war p für den sichtbaren und IR-Strahl, für den SFG-Strahl fand keine Polarisationsauswahl statt.

Die beiden anderen Strahlen bei 355 nm und 1064 nm werden mittels optisch parametrischer Erzeugung und Verstärkung (OPG/OPA: optic parametric generator/amplifier) mit nachfolgender Differenzfrequenzerzeugung (DFG) zu einem durchstimmbaren IR-Strahl gemischt. Dies geschieht folgendermaßen: ein Teil des 355 nm-Lichts regt in einem



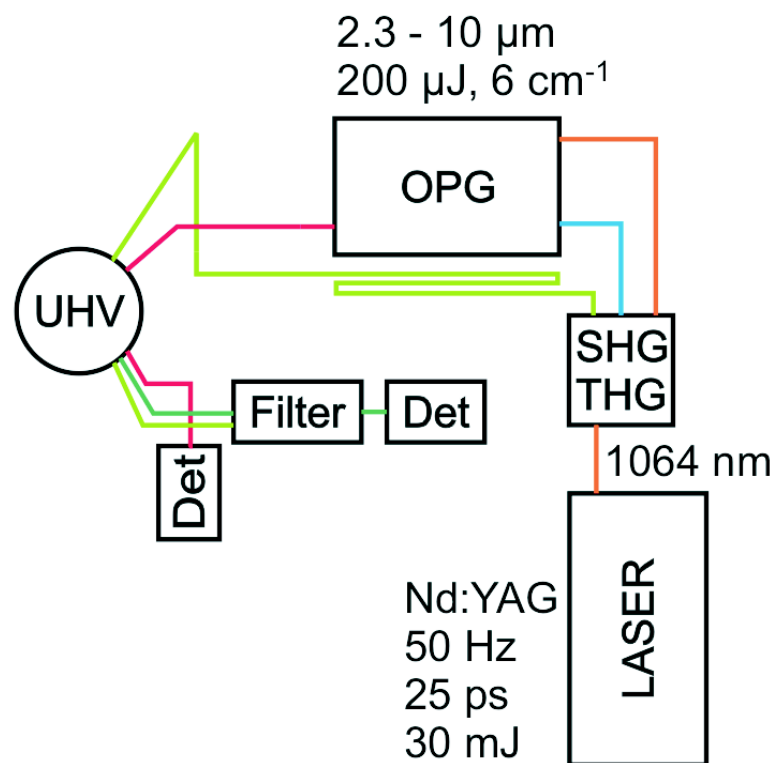


Abb. 2.6: Der optische Aufbau des Experimentes

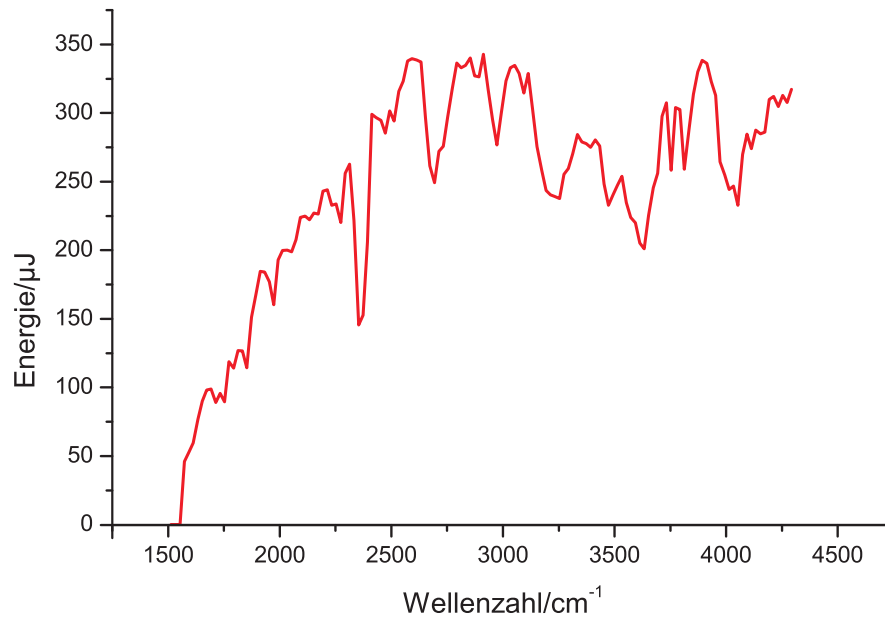


Abb. 2.7: Typische Kurve der Ausgangsleistung des OPG

LBO-Kristall (Lithiumtriborat) eine breitbandige Superfluoreszenz an, aus dem breiten Spektrum wird eine Wellenlänge mittels eines Beugungsgitters selektiert, die erneut durch den LBO-Kristall läuft und dabei als Seed-Puls für den Rest des 355 nm-Lichts dient. Der so erzeugte, durchstimmbare Strahl wird in einem AgGaS<sub>2</sub>-Kristall mit dem 1064 nm-Strahl überlagert und erzeugt mittels DFG den gewünschten IR-Strahl, welcher durchstimmbare im Bereich von 2.3 - 10  $\mu\text{m}$  ( $4348 - 1000 \text{ cm}^{-1}$ ) ist. Die Intensität ist stark wellenlängenabhängig und hat im Bereich von  $2000 \text{ cm}^{-1}$  eine Intensität von bis zu  $200 \mu\text{J}$ , eine typischer Graph der Ausgangsleistung ist in Abb. 2.7 dargestellt.

Der IR-Strahl wird auf der Probe mit dem vis-Strahl räumlich und zeitlich überlappt, wobei die beiden Strahlen einen Winkel von ca. 5 Grad zueinander haben. Der entstehende SFG-Strahl wird räumlich aufgrund der verschiedenen Austrittswinkel von den beiden anderen Strahlen getrennt, anschließend werden noch Reste des vis-Strahls durch einen holographischen Notch-Filter und einen Monochromator herausgefiltert. Die Detektion der SFG-Signale erfolgt durch einen Photomultiplier, dessen Signal noch einen Gated-Integrator durchläuft, um die Signale zeitlich vom Rauschen zu trennen. Neben dem SFG-Signal wird auch die IR-Intensität mit aufgezeichnet um eine Normierung zu ermöglichen. Die Messsteuerung erfolgt durch ein Programm, das die automatische Steuerung des optischen Systems (OPA/OPG) und die Aufzeichnung der Messsignale ermöglicht.

Die SFG-Spektren werden errechnet indem die Signale des Photomultipliers durch die IR-Signale geteilt werden, wobei die Signale jeweils hintergrundkorrigiert wurden. Anschließend wurden einige Spektren noch mittels einer Fitprozedur gefittet, welche

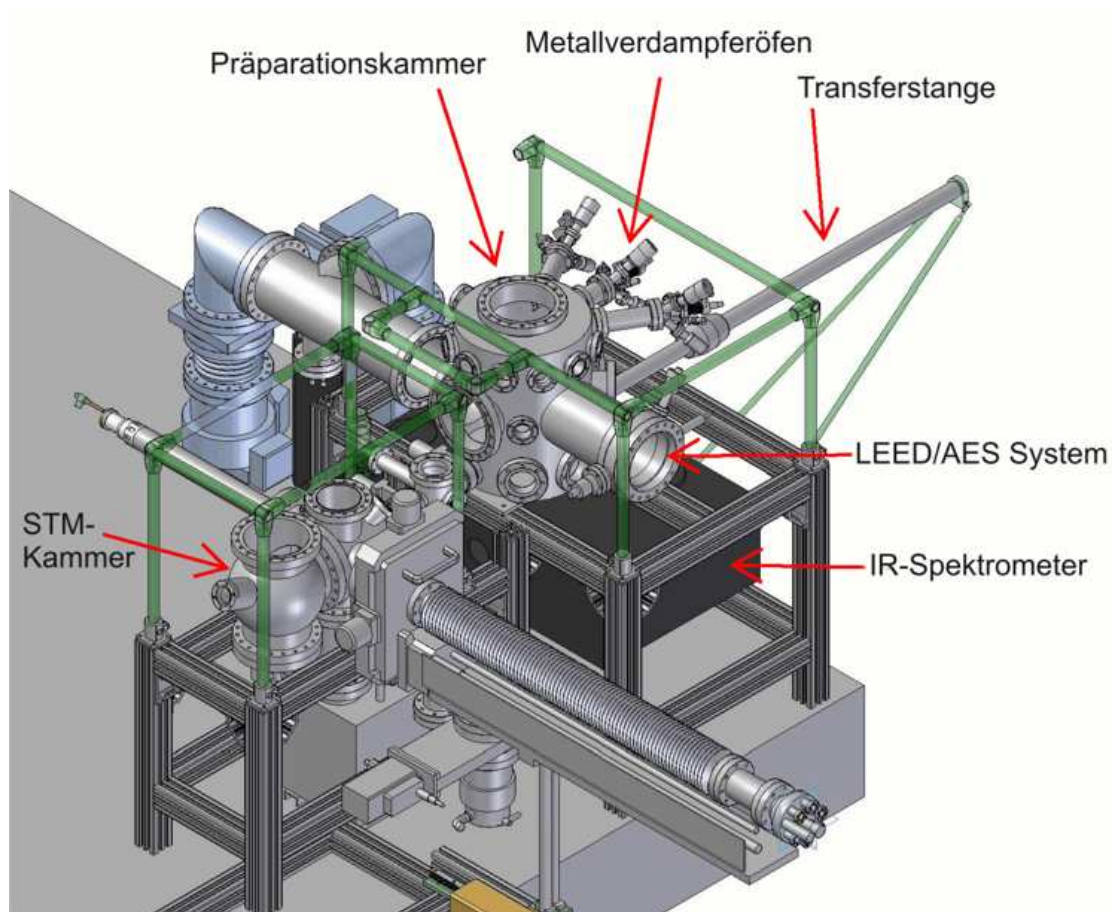


Abb. 2.8: Der apparative Aufbau des IR- und STM-Messsystems. Das Bild wurde freundlicherweise zur Verfügung gestellt von W. Hänsel-Ziegler

die Anpassung der Fitkurve mit allen physikalisch relevanten Parametern (Position, Amplitude, Halbwertsbreite, Phase) für eine beliebige Anzahl an Peaks plus Hintergrund inklusive einer Gaußschen Linienverbreiterung ermöglicht.

### 2.2.2 STM+IR-Aufbau

Die zweite Apparatur die verwendet wurde, ermöglicht die Messung von IR-Daten und Raumtemperatur-STM-Bildern, sie ist dargestellt in Abb. 2.8.

Im wesentlichen besteht sie aus zwei Kammern.

Die erste dient der Präparation der Probe mithilfe einer Sputterkanone, zwei Metallverdampferöfen (Omicron EFM3) und Gaseinlassventilen, sowie der Charakterisierung mithilfe eines LEED/AES-Systems (Omicron) und Messungen mit einem IR-Spektrometer (Bruker IFS 66v/S). Diese Kammer wird mittels einer TMP, einer Ionengetterpumpe und einer Titansublimationspumpe gepumpt. Die Probe kann in dieser Kammer mit einem  $xyz\phi$ -Manipulator bewegt werden und mittels einer Kühlung mit flüssigem Helium

## 2 Experimentelle Grundlagen und Aufbau

auf ca. 50 K gekühlt werden. Die Erwärmung der Probe erfolgt durch Elektronenstoßheizung mittels eines Tantal-Folienfilaments, das hinter der Probe angebracht ist.

Die zweite Kammer ist ausgestattet mit einem Omicron-Raumtemperatur-STM, das an Federn hängt, um eine Schwingungsentkopplung vom Rest der Apparatur zu ermöglichen. Der Transfer zwischen den beiden Kammern erfolgt mittels einer magnetischen Transferstange und eines Wobblesticks. Zwischen den beiden Kammern befindet sich eine Schleuse mit zwei Plattenventilen, sodass die Probe ein- und ausgeschleust werden kann.

Die gesamte Anlage befindet sich auf einem optischen Tisch, der eine Schwingungsentkopplung des Systems von der Umgebung bewirkt.

Details zum Aufbau des Systems, das in Zukunft für ESR-Messungen benutzt wird, sind zu finden in [51].

### 3 Messungen an CO auf Pt(111)

CO wird in der Oberflächenforschung gerne als Sondenmolekül eingesetzt, nicht nur aufgrund der Tatsache, dass es in vielen industriellen Anwendungen, wie z.B. der CO-Oxidation oder dem Fischer-Tropsch-Verfahren eine Rolle spielt, sondern auch deshalb, weil es in der Vibrationsspektroskopie als guter Indikator für den Adsorptionsplatz auf Metalloberflächen dient, was aus dem in der Literatur beschriebenen  $\sigma$ -donation/ $\pi$ -backdonation-Mechanismus resultiert [50]. Dabei stehen Frequenzen von 2130 - 2000  $\text{cm}^{-1}$  für linear gebundenes CO (on-top), 2000-1800  $\text{cm}^{-1}$  für brückengebundenes CO (bridge) und Frequenzen unterhalb von 1800  $\text{cm}^{-1}$  für CO, das zu 3 oder mehr Substratatomten koordiniert ist (hollow/multiple-coordinated). Auch andere Faktoren beeinflussen die beobachtete Frequenz: dazu zählt die Koordinationszahl des Metallatoms, d.h. ob das CO z.B. auf Terrassen oder Stufen adsorbiert, die Koadsorption mit anderen Molekülen, z.B.  $\text{H}_2\text{O}$ , [52, 53] und die Dipol-Dipol-Wechselwirkung, die vor allem bei höheren Bedeckungen eine Rolle spielt und zu erheblichen Frequenzverschiebungen führen kann [54]. Aufgrund dieser Sensitivität auf Adsorptionsplätze und -bedingungen haben spektroskopische Methoden, die die intramolekulare CO-Schwingung untersuchen wie IRAS, SFG und HREELS, in Kombination mit LEED einen großen Teil zur Aufklärung der Adsorptionsstrukturen von niedrigen bis hin zu hohen CO-Bedeckungen ( $\theta$ ) auf Übergangsmetallen beigetragen. Als Beispiele seien die Systeme CO/Pd(110) und CO/Ru(0001) genannt, bei denen auch komplexe Bedeckungsstrukturen wie verschiedene Koinzidenzgitter oder kommensurable und inkommensurable hexagonale Gitter aufgeklärt werden konnten [55–59].

Die Adsorption von CO auf Pt(111) ist experimentell leicht zu untersuchen, unter anderem deshalb, weil die (111)-Oberfläche die thermodynamisch stabile Terminierung ist und keine Rekonstruktion aufweist.

Für kleine Bedeckungen zeigt sich, dass CO die on-top-Position bevorzugt. Bei  $\theta=0.33$  bildet sich eine  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{R}30^\circ$ -Struktur aus, die in eine  $c(4 \times 2)$ -2CO-Struktur bei  $\theta=0.5$  übergeht, bei der jeweils zur Hälfte on-top- und bridge-Plätze besetzt werden [60–65].

Für Bedeckungen größer als 0.5 ML CO wurden in der Literatur zwei verschiedene Strukturmodelle beschrieben. Bei niedrigen Temperaturen wurden verschiedene nicht-hexagonale, kommensurable Strukturen nachgewiesen :  $c(\sqrt{3} \times 5)\text{rect}$  bei  $\theta=3/5$ ,  $c(\sqrt{3} \times 3)\text{rect}$  bei  $\theta=2/3$  und  $c(\sqrt{3} \times 7)\text{rect}$  bei  $\theta=5/7$  [66, 67], dargestellt in Abb. 3.1. Diese Strukturen können durch eine kontinuierliche, uniaxiale Kompression der Einheits-

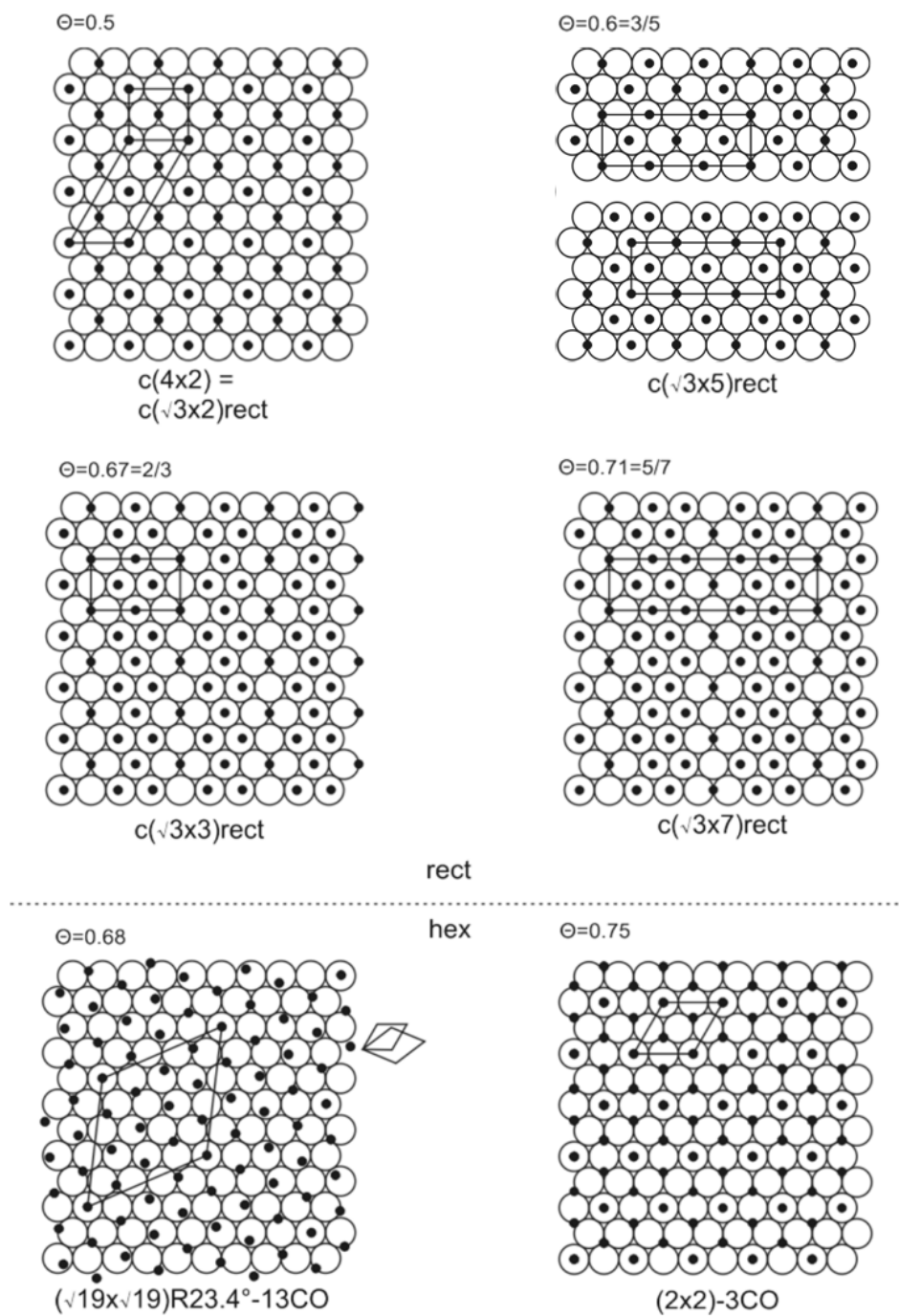


Abb. 3.1: Die verschiedenen CO-Bedeckungsstrukturen auf Pt(111)

zelle [67] oder durch koexistente Phasen- und Antiphasendomanen der  $c(4\times 2)$ -Struktur erklärt werden, wobei die höheren Bedeckungen durch eine breitere Domänenwand bestehend aus on-top-CO zustandekommen [66]. Das Auftreten dieser Strukturen wurde durch STM-Untersuchungen bei tiefen Temperaturen bestätigt, bei denen die  $c(\sqrt{3}\times 5)$ -Struktur gefunden wurde [68]. Aufgrund der starken intermolekularen Wechselwirkung neigen sich die Achsen der CO-Moleküle, sodass sie nicht mehr parallel zur Oberflächennormalen stehen.

Im technisch relevanten Hochdruckbereich wurden schon Untersuchungen mittels SFG [69, 70] und HP-STM [71–73] durchgeführt, wobei letztere auf eine andere Struktur hindeuten. Die bei Raumtemperatur und im Druckbereich zwischen  $10^{-7}$ –1000 mbar durchgeführten STM-Messungen zeigen die Bildung einer Moiré-Überstruktur, die aufgrund der Überlagerung einer hexagonalen CO-Struktur mit einer hexagonalen Pt-Oberfläche auftritt, was auf eine starke Wechselwirkung innerhalb der Adsorptionsschicht und eine schwache Wechselwirkung der Adsorptionsschicht mit der Oberfläche hindeutet. Bei einem Druck von 1000 mbar wurde eine kommensurable  $(\sqrt{19}\times\sqrt{19})R23.4^\circ$ -13CO Struktur nachgewiesen. Diese Struktur konnte auch unter elektrochemischen Bedingungen mit in-situ STM [74–76] und SXS (Surface X-Ray Scattering) [76–78] beobachtet werden. Die SXS-Messungen zeigen, dass durch die Adsorption des CO Veränderungen im Pt(111)-Substrat hervorgerufen werden, wobei in einer Studie [77] verschieden starke Relaxationen in Richtung der Oberflächennormalen und Rotationen von Pt-Clustern auftreten. Die Atome unter dem on-top-CO werden dabei stärker angehoben, was in einer anderen Studie von elektrosorbiertem CO im Gleichgewicht mit Gasphasen-CO bestätigt werden konnte [78]. Anstatt einer Rotation der verbrückenden CO-Pt-Cluster wird eine Dimerisierung des Pt durch verbrückendes CO und die Rotation der Pt-Cluster mit on-top-CO vorgeschlagen [76].

Vibrationsspektroskopische Untersuchungen an den Hochbedeckungsphasen unter den verschiedenen Bedingungen zeigen übereinstimmend das Auftreten eines bridge- und eines on-top-Signals, wobei eine Verschiebung des bridge-Signals von ca.  $1850\text{ cm}^{-1}$  bei  $\theta=0.5$  zu  $1885\text{ cm}^{-1}$  bei  $\theta=0.7$  beobachtet wird, was durch die stärkere Abstoßung in den dichter gepackten Strukturen erklärt werden kann. Im Gegensatz dazu wurde für die Streckschwingung von on-top gebundenem CO unabhängig von der Bedeckung im Bereich  $0.5<\theta<0.7$  immer ein einziges Signal bei etwa  $2100\text{ cm}^{-1}$  gefunden.

Bisher weitestgehend ignoriert wurde das Auftreten eines zweiten on-top-Signals, das um etwa  $10\text{ cm}^{-1}$  zu höheren Energien verschoben ist und unter bestimmten experimentellen Bedingungen beobachtet wurde. So wird in einer IRAS-Studie das Auftreten eines solchen Signals berichtet, nachdem eine komprimierte CO-Struktur bei 175 K aufgebaut und diese dann auf 225 K geheizt wurde [62]. Auch in einer SFG-Studie wurde dieses zweite on-top-Signal beobachtet, als eine  $c(4\times 2)$ -Struktur bei Raumtemperatur in CO-

Hintergrund fs-Laserpulsen aus dem sichtbaren Spektrum ausgesetzt wurde. Es wird vermutet, dass die Koexistenz von verschiedenen CO-Überstrukturen für das Auftreten von zwei CO-on-top-Signalen verantwortlich ist [79].

Die Diskrepanz zwischen den beschriebenen Hochdruckbedeckungsmodellen und das bisher nicht geklärte Auftreten eines zweiten Signals sind die Motivation für die Messungen die im folgenden Kapitel dargestellt werden. Ziel dieser Studien ist eine detaillierte Untersuchung der Adsorption von CO auf Pt(111) in einem großen Druckbereich, um einen Zusammenhang zwischen dem Auftreten von zwei CO-on-top-Signalen und der Anwesenheit verschiedener Überstrukturen in den Hochbedeckungsphasen zu erhalten.

## 3.1 Präparation

Zur Säuberung der Pt(111)-Oberfläche wurde der Kristall folgender Prozedur unterzogen: die Oberfläche wurde mit  $\text{Ar}^+$ -Ionen ( $5 \times 10^{-6}$  mbar Ar, 1000 V) bei Raumtemperatur für 30 min gesputtert und anschließend auf eine Temperatur von 1270 K geheizt (3 min). Dieser Zyklus wurde mehrfach wiederholt. Zum Abschluss der Reinigung wurde die Probe bei 720 K für 15 min oxidiert ( $1 \times 10^{-6}$  mbar  $\text{O}_2$ ) und noch einmal auf 1270 K geheizt.

Nach dieser Prozedur wurde ein hexagonales LEED-Muster mit scharfen Beugungspunkten registriert.

## 3.2 $c(4 \times 2)$ -Struktur

Unter UHV-Bedingungen erreicht die Adsorption von CO auf Pt(111) bei einer Bedeckung von  $\theta=0.5$  Sättigung. Es bildet sich hier eine  $c(4 \times 2)$ -Struktur (Abb. 3.1) aus, bei der je eine Hälfte der CO-Moleküle auf on-top- und auf bridge-Plätzen gebunden ist. Diese Struktur ist in der Literatur vielfach beschrieben und wurde mit unterschiedlichen spektroskopischen und mikroskopischen Methoden untersucht. Als Einführung für die später beschriebenen Ergebnisse zu Hochbedeckungsstrukturen werden hier TPD, LEED und SFG-Ergebnisse dargestellt.

In Abb. 3.2a ist eine Serie von TPD-Spektren dargestellt, die nach Dosierung der Pt(111)-Oberfläche mit Dosen von 0.1-2 L CO erhalten wurde. Es tritt ein einziger Peak auf, der mit steigender Bedeckung größer wird und dessen Maximum sich von anfangs 440 K zu 410 K verschiebt. Bei Dosierungen  $>2$  L CO ändert sich die TPD-Kurve nicht mehr, woraus folgt, dass die Oberfläche gesättigt ist.

Ein nach Dosierung von  $>2$  L CO erhaltenes LEED-Bild ist in Abb. 3.2b dargestellt. Es zeigt das typische, für die  $c(4 \times 2)$ -Struktur mit je 3 um  $120^\circ$  gedrehten Domänen zu erwartende Muster.



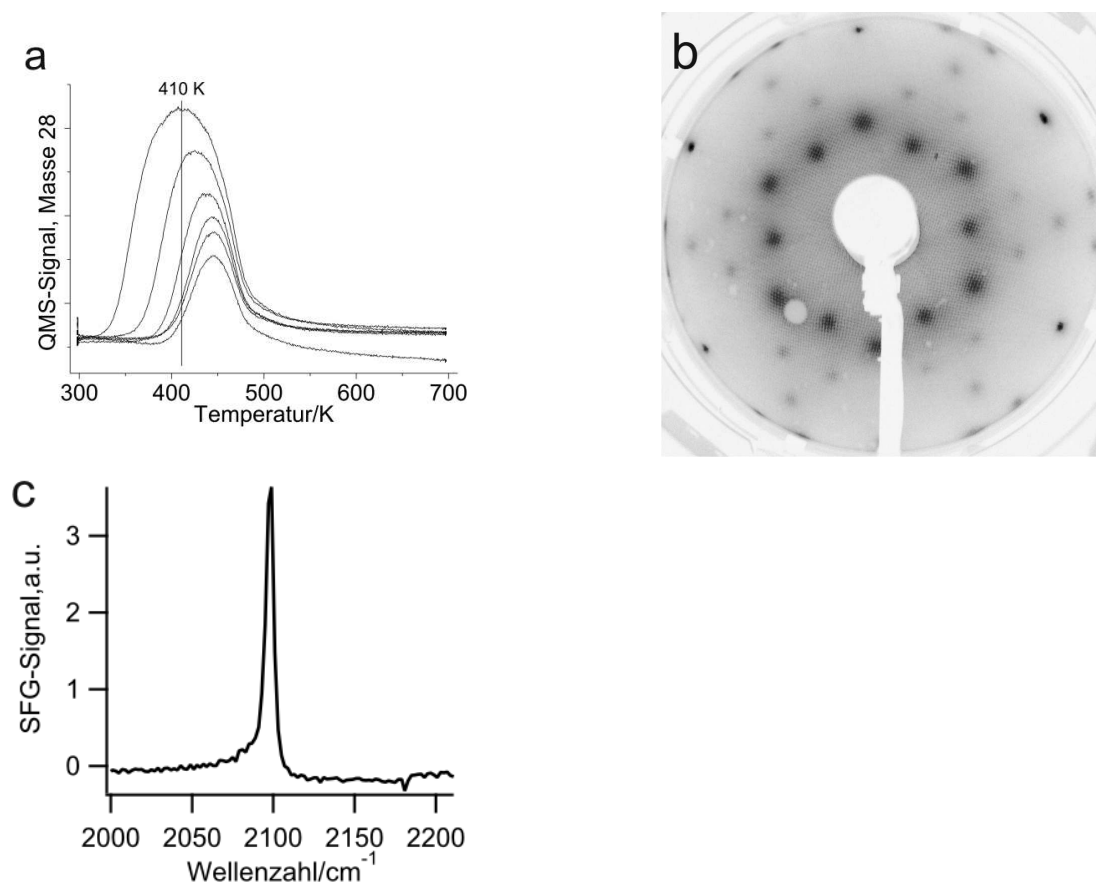


Abb. 3.2: Die  $c(4\times 2)$ -Struktur von CO auf Pt(111)

- a) TPD-Spektrum von 0.1 L, 0.2 L, 0.37 L, 0.5 L, 1 L und 2 L CO
- b) LEED-Bild der  $c(4\times 2)$ -Struktur ( $E=100$  eV)
- c) SFG-Spektrum einer  $\theta=0.5$  ML CO-Struktur

Im SFG-Spektrum, in Abb. 3.2c gezeigt, wird ein Signal bei  $2099\text{ cm}^{-1}$  für die on-top gebundenen CO-Moleküle registriert. Im Gegensatz zu entsprechenden IRAS-Spektren kann mittels SFG das Signal der brückegebundenen CO-Moleküle, das bei  $1850\text{ cm}^{-1}$  zu erwarten wäre, nicht detektiert werden. Dies ist schon aus der Literatur bekannt und verschiedene Erklärungen existieren dafür. Mögliche Gründe sind etwa eine große Halbwertsbreite verbunden mit einer geringen Intensität, die SFG-Messungen erschweren [80] oder auch eine SFG-Inaktivität aufgrund anderer Auswahlkriterien als bei der IR-Spektroskopie (Raman-Polarisierbarkeit) [69, 81].

## 3.3 Hochbedeckungsstruktur

### 3.3.1 LEED und TPD

In der Einleitung wurde erwähnt, dass der Übergang von einer  $c(4\times 2)$ -Struktur zu den Hochbedeckungsstrukturen mittels schwingungsspektroskopischer Methoden anhand der Verschiebung der Streckschwingung des CO-bridge-Signals beobachtet werden kann. Aufgrund der Tatsache, dass mit SFG das bridge-Signal nicht detektiert werden kann, eignet sich diese Methode allerdings nicht, einen Beweis für die Existenz der Hochbedeckungsstrukturen zu liefern. Mit LEED und TPD können jedoch eindeutige Unterschiede festgestellt werden. Es werden hier entsprechende Ergebnisse dargestellt, die unter den gleichen experimentellen Bedingungen erhalten wurden, die auch bei den nachfolgenden SFG-Experimenten verwendet wurden. CO-Bedeckungen, die über die  $c(4\times 2)$ -Struktur hinausgehen, wurden erreicht, indem die Pt(111)-Oberfläche einem CO-Druck zwischen  $10^{-7}$  und 50 mbar bei Temperaturen zwischen 150 und 300 K ausgesetzt wurde. Für die LEED- und TPD-Messungen wurde die Probe unter CO-Atmosphäre auf 90 K gekühlt und anschließend bei dieser Temperatur das CO abgepumpt.

In Abb. 3.3a sind zwei TPD-Spektren dargestellt, die nach Hochdruckadsorption bei  $10^{-5}$  mbar bzw. 1 mbar CO bei 250 K erhalten wurden. Neben dem breiten Desorptionsmaximum bei 410 K, das auch bei der  $c(4\times 2)$ -Struktur auftritt, erkennt man noch ein zweites Maximum bei 350 K. Dieses Maximum ist charakteristisch für CO-Bedeckungen  $\theta > 0.5$  [61]. Ein LEED-Bild erhalten nach der Adsorption bei 1 mbar ist in Abb. 3.3b gezeigt. Entsprechende LEED-Muster sind in der Literatur beschrieben [60]. Das in Abb. 3.3b gezeigte LEED-Muster entspricht dabei der Struktur, die unter den gegebenen Bedingungen die höchste erreichbare CO-Bedeckung aufweist, nämlich  $\theta = 0.71$ .

### 3.3.2 SFG-Messungen bei verschiedenen Drücken und Temperaturen

Im folgenden werden SFG-Experimente zu den Hochbedeckungsstrukturen von CO auf Pt(111) vorgestellt.

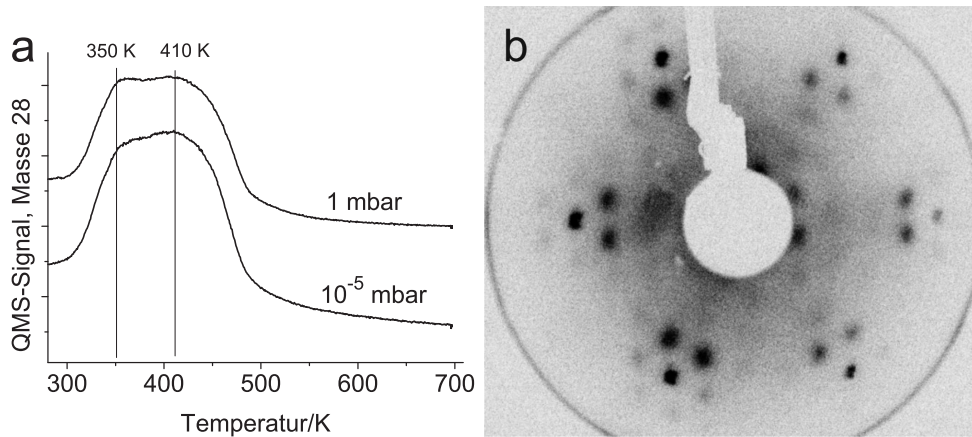


Abb. 3.3: Hochbedeckungsstruktur von CO auf Pt(111)

- a) TPD-Spektrum der Hochbedeckungsstruktur von CO auf Pt(111) bei  $10^{-5}$  mbar CO bei 250 K bzw. 1 mbar bei 250 K
- b) LEED-Bild einer Hochbedeckungsstruktur ( $E=90$  eV)

Um den Übergang von niedrigen Drücken und Temperaturen zu höheren Drücken und Temperaturen genauer zu untersuchen, wurden anfangs Messungen unter verschiedenen experimentellen Bedingungen durchgeführt, dargestellt in Abb. 3.4. Dabei wurde die Probe bei gleichbleibender Temperatur immer höheren Drücken ausgesetzt und bei diesen Drücken jeweils ein SFG-Spektrum gemessen.

Die erste Messserie zeigt Spektren, die bei 300 K gemessen wurden (Abb. 3.4). Dabei zeigt sich jeweils nur ein einzelnes Signal, das anfangs bei  $2093\text{ cm}^{-1}$  liegt und ab 1 mbar leicht zu höheren Wellenzahlen ( $2095\text{ cm}^{-1}$ ) wandert. Bei allen Messungen tritt eine schwache Schulter zu höheren Wellenzahlen hin auf.

Bei den Messungen bei einer Temperatur von 250 K zeigt sich ein deutlicher Unterschied zu den vorherigen Messungen. Es treten durchgehend bei allen Drücken zwei Signale auf, deren Position und Amplitude sich im Lauf der Messungen nicht ändert. Ihre Maxima liegen bei  $2093$  und  $2108\text{ cm}^{-1}$ , wobei die Amplitude des niederfrequenten Signals etwas größer ist als die des höherfrequenten.

Nach einer weiteren Reduktion der Temperatur auf 200 K tritt wieder nur ein einziger Peak auf, welcher bei allen Druckbedingungen bei  $2095\text{ cm}^{-1}$  zu finden ist, lediglich die Amplitude nimmt mit höheren Drücken leicht ab.

Ein ähnliches Bild zeigt sich bei einer Messung bei 150 K, es tritt bei allen Drücken nur ein einzelnes Signal auf, das jedoch mit steigendem Druck leicht zu niedrigeren Wellenzahlen schiebt, anfangs ist es bei  $2097\text{ cm}^{-1}$  zu finden und schiebt zu  $2095\text{ cm}^{-1}$  hin, wobei auch hier eine leichte Abnahme der Signalintensität zu finden ist.

Die bei 300 K, 200 K und 150 K erhaltenen Spektren stimmen prinzipiell mit den Ergebnissen früherer SFG-Untersuchungen überein, bei denen im gesamten Druckbereich

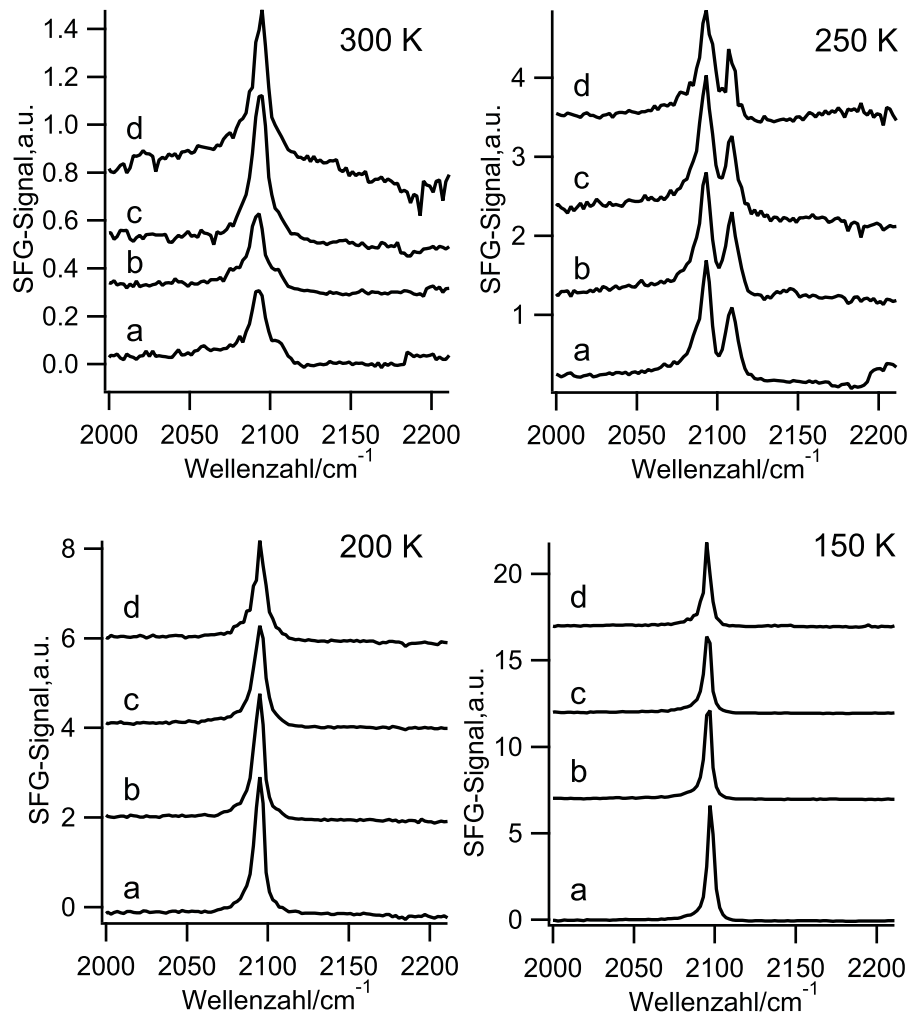


Abb. 3.4: SFG-Spektren von CO auf Pt(111) bei verschiedenen Temperaturen und Drücken

300 K: a)  $10^{-5}$  mbar, b)  $10^{-4}$  mbar, c) 1 mbar, d) 50 mbar  
 250 K: a)  $10^{-5}$  mbar, b)  $10^{-4}$  mbar, c) 1 mbar, d) 50 mbar  
 200 K: a)  $10^{-5}$  mbar, b)  $10^{-4}$  mbar, c) 1.3 mbar, d) 40 mbar  
 150 K: a)  $10^{-5}$  mbar, b)  $10^{-4}$  mbar, c) 1.44 mbar, d) 50 mbar

nur ein einziges CO on-top-Signal detektiert wurde [70]. Das Auftreten einer zweiten on-top-Spezies bei 250 K wurde jedoch unter vergleichbaren Bedingungen weder in SFG- noch in PM-IRAS-Studien beobachtet [70, 82].

Um eine mögliche Erklärung des zweiten Maximums durch Carbonylbildung an Ecken und Kanten auszuschließen, wurden Messungen bei 250 K und zwei verschiedenen Drücken durchgeführt, dargestellt in Abb. 3.5. Das Aufbringen einer kleinen Menge Gold auf das präparierte Pt(111) führt dazu, dass solche niedrig koordinierten Plätze mit Au belegt werden und eine Carbonylbildung verhindert wird.

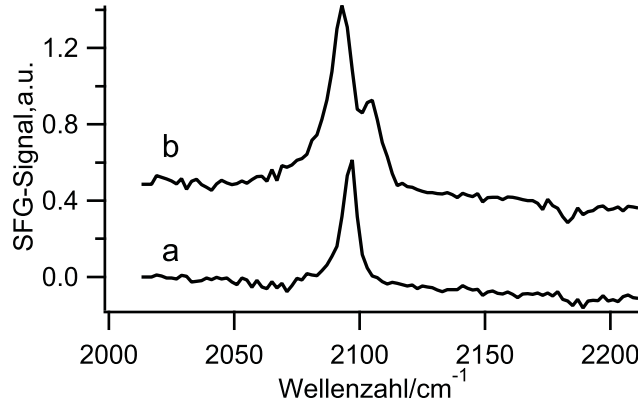


Abb. 3.5: SFG-Spektren von CO auf 0.1 Å Au/Pt(111) bei 250 K. a)  $10^{-8}$  mbar, b)  $10^{-7}$  mbar

Das Gold wurde dabei nach der üblichen Präparation bei 150 K aufgebracht und die Probe anschließend auf 700 K erhitzt. Gezeigt sind zwei Spektren, eines bei  $10^{-8}$  mbar, das zweite bei  $10^{-7}$  mbar. Es ist zu erkennen, dass aus einem Signal, das bei  $2097\text{ cm}^{-1}$  liegt, durch Druckerhöhung wieder zwei Signale bei  $2093\text{ cm}^{-1}$  und  $2105\text{ cm}^{-1}$  werden, somit kann das Auftreten von zwei Signalen also nicht durch Carbonylbildung an Ecken und Kanten erklärt werden.

Das Experiment zeigt weiterhin, dass für die Ausbildung des zweiten on-top-Signals unter den gegebenen experimentellen Bedingungen ein Druck von  $10^{-7}$  mbar überschritten werden muss. Ein Vergleich mit Hochdruck-STM-Untersuchungen [68] zeigt, dass dies genau dem Druck entspricht, bei dem auch das Auftreten von Moiré-Strukturen auf der Pt(111)-Oberfläche beobachtet wird, gleichbedeutend mit der Ausbildung von Hochbedeckungsstrukturen mit  $\theta > 0.5$ . Es ist deshalb anzunehmen, dass das Auftreten des on-top-Signals bei  $2110\text{ cm}^{-1}$  direkt mit dem Übergang von einer  $c(4 \times 2)$ -Struktur in eine Hochbedeckungsstruktur zusammenhängt.

Der Umstand, dass das zweite on-top-Signal nur bei einer Temperatur von 250 K beobachtet wird, könnte mit einer bei niedrigen Temperaturen auftretenden Hemmung der Ausbildung der zugrundeliegenden Adsorbatphase zusammenhängen. Bei höheren Temperaturen könnte sich die höhere Desorptionsrate, die zusätzlich durch die Einwirkung

der Laserstrahlen erhöht wird, ungünstig auf die Ausbildung von Hochbedeckungsphasen auswirken. Die lokale Erwärmung der Probe durch die Laserstrahlen hat in der Tat einen Einfluss. Wie weiter unten gezeigt wird, können in entsprechenden ohne Einwirkung von Laserstrahlen durchgeführten IRAS-Experimenten die beiden on-top-Signale auch bei 300 K beobachtet werden.

#### 3.3.3 Experimente mit $^{13}\text{CO}/^{12}\text{CO}$ -Gemischen

Experimente mit  $^{13}\text{CO}/^{12}\text{CO}$ -Isotopenmischungen werden hauptsächlich durchgeführt, um die bei der Adsorption von CO auf Metalloberflächen in Abhängigkeit von der Bedeckung auftretende Verschiebung der Streckfrequenz in Anteile, die von der Wechselwirkung zwischen den Adsorbatmolekülen bzw. zwischen Adsorbat und Substrat stammen, aufzuteilen. Die Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkung wird durch die Dipol-Wechselwirkung zwischen benachbarten Molekülen mit ähnlicher Schwingungsfrequenz hervorgerufen und deshalb als *Dipol-Verschiebung* bezeichnet. Die Bestimmung der Dipolverschiebung erfolgt bei konstanter Bedeckung über den Vergleich der Schwingungsfrequenz des reinen Isotops (z.B.  $^{12}\text{CO}$ ) mit jener, die für ein Gemisch dieses Isotops in idealerweise unendlicher Verdünnung im anderen (z.B.  $^{12}\text{CO}$  in  $^{13}\text{CO}$ ) erhalten wird. Da die Streckfrequenzen von  $^{12}\text{CO}$  und  $^{13}\text{CO}$  genügend weit auseinander liegen, kann der Einfluss der Dipol-Kopplung in einem verdünntem Gemisch bei gleicher chemischer Umgebung weitestgehend ausgeschlossen werden. Die *chemische Verschiebung* drückt andererseits Änderungen der Adsorbat-Substrat-Bindung bei unterschiedlichen Bedeckungen aus. Für eine bestimmte Bedeckung errechnet sich die chemische Verschiebung aus der Differenz der Gesamtverschiebung ( $\nu(\theta) - \nu(\theta = 0)$ ) und der Dipolverschiebung.

Ein weiterer, aufgrund der Dipolkopplung hervorgerufener Effekt ist die Möglichkeit eines Intensitätstransfers bei Molekülen in einer Adsorbatphase, deren Schwingungsfrequenzen sich nur gering unterscheiden. Man beobachtet hier einen Transfer von Intensität vom niederfrequenten auf das höherfrequente Signal, was dazu führen kann, dass eine Signalkomponente komplett verschwindet.

Im vorliegenden Fall wurden Experimente mit  $^{12}\text{CO}/^{13}\text{CO}$ -Isotopengemischen durchgeführt, um Informationen über eine möglicherweise auftretende Dipolkopplung in den Hochbedeckungsstrukturen zu erhalten. Da die zweite on-top-Spezies bei  $2105\text{ cm}^{-1}$  nur für Bedeckungen  $\theta > 0.5$  auftritt, kann hierfür  $\nu(\theta = 0)$  nicht bestimmt werden und es können deshalb auch keine Aussagen bezüglich der chemischen Verschiebung getroffen werden.

In Abb. 3.6 sind Spektren für die reinen Isotopen,  $^{12}\text{CO}$  und  $^{13}\text{CO}$ , und Mischungen der beiden, erhalten bei einem konstanten CO-Druck von  $5 \times 10^{-6}$  mbar und einer Temperatur von 250 K, dargestellt. Für die reinen Isotope erhält man je zwei on-top-Signale:  $2107\text{ cm}^{-1}$  und  $2093\text{ cm}^{-1}$  für  $^{12}\text{CO}$ ,  $2061\text{ cm}^{-1}$  und  $2043\text{ cm}^{-1}$  für  $^{13}\text{CO}$ . Für die eben-

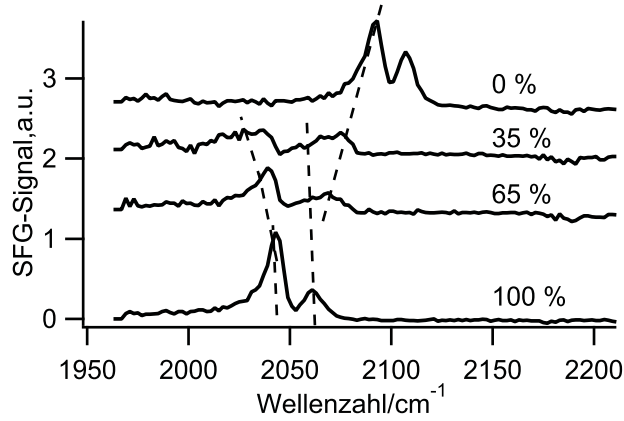


Abb. 3.6: SFG-Spektren von  $^{13}\text{CO}/^{12}\text{CO}$  mit verschiedenen Mischungsverhältnissen. Angaben in Prozent  $^{13}\text{CO}$ . Die gestrichelten Linien deuten die Verschiebung der Signale an

falls dargestellten  $^{12}\text{CO}/^{13}\text{CO}$ -Gemische treten auch jeweils nur zwei erkennbare Signale auf. Die Maxima der Signale befinden sich bei  $2039\text{ cm}^{-1}$  und  $2069\text{ cm}^{-1}$  bei einer Verdünnung von 65%  $^{13}\text{CO}$  bzw. bei  $2030\text{ cm}^{-1}$  und  $2070\text{ cm}^{-1}$  bei einer Verdünnung von 35%  $^{13}\text{CO}$ . Die Interpretation dieser Spektren ist aufgrund der Breite der Signale und des hohen Rausch-Anteils schwierig. Die für die Gemische erhaltenen Signale stammen höchstwahrscheinlich von den aufgrund der Verdünnung verschobenen niederfrequenten on-top-Spezies. Es lassen sich jedoch keine Aussagen über die Dipolverschiebung der höherfrequenten on-top-Spezies treffen.

Da die SFG-Messungen mit Isotopengemischen nur sehr wenige Schlüsse zulassen, wurden von E. Carrasco ähnliche Messungen mithilfe von PM-IRAS durchgeführt. Die Ergebnisse, die bei einem konstanten Druck von  $5 \times 10^{-6}$  mbar und einer Temperatur von 300 K durchgeführt wurden, sind in Abb. 3.7a dargestellt.

Für  $^{12}\text{CO}/^{13}\text{CO}$ -Gemische wurden vier Signale detektiert, deren Frequenzen je nach Ausmaß der Verdünnung im Vergleich zu den reinen Isotopen verschoben sind. In Abb. 3.7b ist die Abhängigkeit der Schwingungsfrequenz der einzelnen Signale in Abhängigkeit von der Verdünnung dargestellt. Das niederfrequente Signal in reinem  $^{12}\text{CO}$  befindet sich bei  $2095\text{ cm}^{-1}$  und verschiebt sich mit zunehmender Verdünnung zu  $2070\text{ cm}^{-1}$ . Daraus resultiert eine Dipol-Verschiebung von etwa  $25\text{ cm}^{-1}$ . Diese Verschiebung ist etwas größer als die  $20\text{ cm}^{-1}$ , die für on-top CO in der  $c(4 \times 2)$ -Struktur gemessen wurden [62], was sich durch eine höhere Bedeckung und damit eine stärkere Abstoßung der CO-Moleküle untereinander erklären lässt. Das on-top-Signal mit der höheren Frequenz verschiebt sich nur um  $7\text{ cm}^{-1}$  von  $2109\text{ cm}^{-1}$  auf  $2102\text{ cm}^{-1}$ . Die unterschiedlichen on-top-Verschiebungen deuten darauf hin, dass die lokale Umgebung der beiden on-top-Signale unterschiedlich ist und legt die Vermutung nahe, dass die Signa-

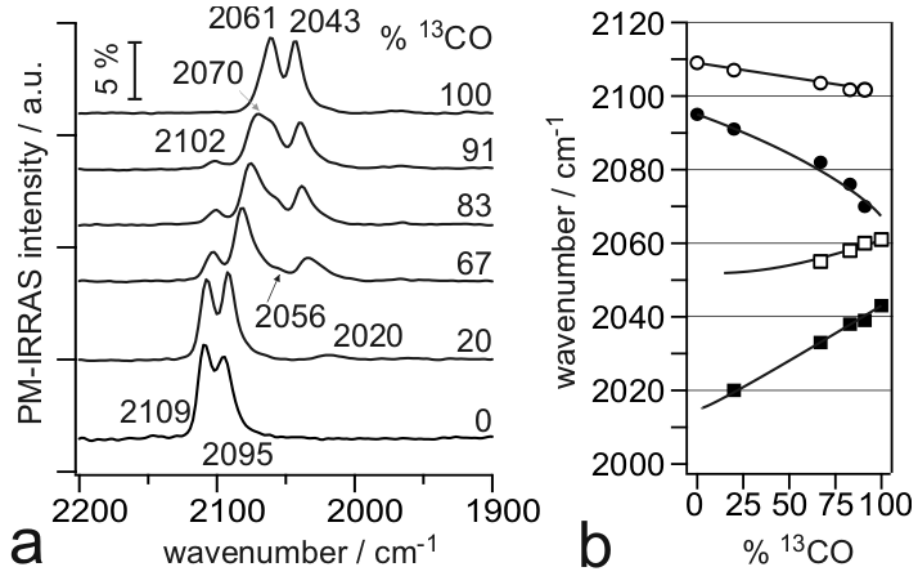


Abb. 3.7: PM-IRAS Messungen mit Isotopenmischungen bei 300 K, zur Verfügung gestellt von E. Carrasco-Burgos

le von unterschiedlichen Adsorbatstrukturen stammen. Neben der Dipolverschiebung kann noch ein Intensitätstransfer zwischen den Signalen beobachtet werden, deutlich zu erkennen im Spektrum gemessen für eine Verdünnung von 91%  $^{13}\text{CO}$ . Hier ist die Schwingungsfrequenz der hochfrequenten Komponente des  $^{13}\text{CO}$ -Dubletts sehr ähnlich jener der niederfrequenten Komponente des  $^{12}\text{CO}$ -Dubletts, wodurch Intensität in das  $^{12}\text{CO}$ -Signal bei  $2070\text{ cm}^{-1}$  transferiert wird. Die beiden äußeren Signale sind jedoch weitestgehend nicht von Intensitätstransfer betroffen.

### 3.3.4 Hochdruck mit Vorbelegung

Die hier präsentierten Ergebnisse unterscheiden sich von früheren, bei ähnlichen Bedingungen durchgeführten PM-IRAS und SFG-Untersuchungen, bei denen im gesamten Druck- und Temperaturbereich ausschließlich ein CO-on-top-Signal detektiert wurde. Es stellt sich die Frage nach dem Grund für diesen Unterschied. Da ähnliche Prozeduren in der Probenpräparation verwendet wurden, könnte eine mögliche Erklärung für den Unterschied in der unterschiedlichen Historie der Oberflächen zu finden sein. In Abb. 3.8 sind die Ergebnisse einer etwas unterschiedlichen Adsorptionsfolge dargestellt. Hier wurde nicht wie oben beschrieben die saubere Pt(111)-Oberfläche einem konstanten Hintergrunddruck von CO ausgesetzt, sondern zuerst die Oberfläche bei 90 K durch Adsorption von 20 L CO gesättigt, wodurch eine  $c(4\times 2)$ -Struktur mit  $\theta=0.5$  entsteht. Das entsprechende SFG-Spektrum (Abb. 3.8a) zeigt ein einziges on-top-Signal bei  $2097\text{ cm}^{-1}$ , wie es für die  $c(4\times 2)$ -Struktur zu erwarten war. Anschließend wurde die Probe auf



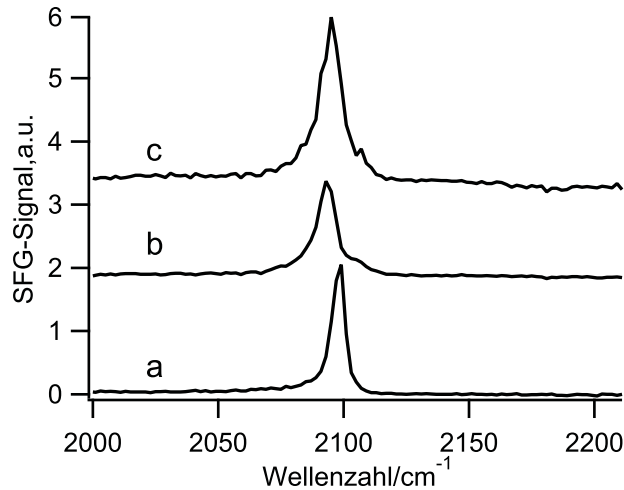


Abb. 3.8: SFG-Spektren von CO auf Pt(111)

a) 20 L CO bei 90 K dosiert und gemessen, b)  $10^{-5}$  mbar CO bei 250 K dosiert und gemessen, c) 50 mbar, bei 250 K dosiert und gemessen

250 K geheizt und einem CO-Hintergrunddruck von  $10^{-5}$  mbar ausgesetzt. Unter diesen Bedingungen sollten entsprechend Abb. 3.4 zwei CO-on-top-Signale im SFG-Spektrum auftreten. Wie Abb. 3.8b zeigt, kann sich die zweite on-top-Spezies unter den gewählten Adsorptionsbedingungen jedoch nicht ausbilden. Es wird lediglich eine Verschiebung des Signals zu kleineren Wellenzahlen registriert, die aufgrund der im Vergleich zum Spektrum Abb. 3.8a höheren Messtemperatur verursacht wird. An der Situation ändert auch eine Erhöhung des CO-Drucks auf 50 mbar nichts (Abb. 3.8c)

Dieses Experiment zeigt deutlich, dass der Unterschied im Vergleich zu früheren Studien in der Tat auf die Historie des Experiments zurückgeführt werden kann. Offensichtlich beeinflusst die An- bzw. Abwesenheit einer geordneten CO-Überstruktur bei  $\theta=0.5$  die Ausbildung verschiedener Adsorbatstrukturen bei Bedeckungen  $\theta>0.5$ , was aufgrund der unterschiedlichen Schwingungsspektren, die bei den verschiedenen Adsorptionsfolgen erhalten wurden, abgeleitet werden kann.

### 3.3.5 Messungen zur Reversibilität

Bisher wurden Experimente vorgestellt, die die Ausbildung einer zweiten CO-on-top-Spezies bei bestimmten experimentellen Bedingungen zeigen. Im Folgenden soll der Einfluss einer Druck- bzw. Temperaturvariation auf die Stabilität der Adsorbatphase, die für das höherfrequente on-top-Signal verantwortlich ist, untersucht werden.

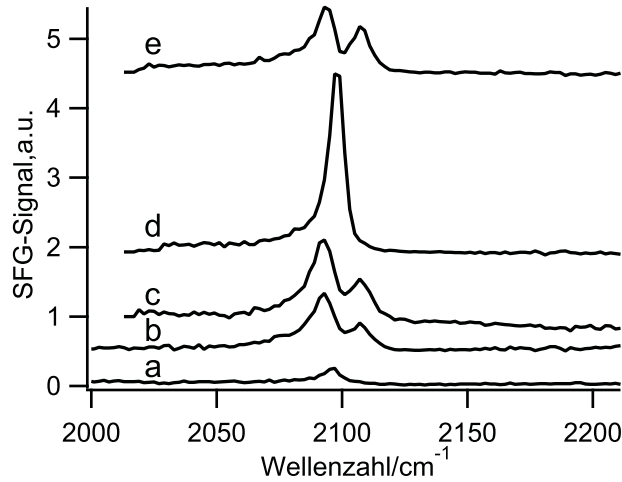


Abb. 3.9: SFG-Spektrum einer Druckserie von CO auf Pt(111) bei 250 K, a)  $10^{-8}$  mbar b)  $10^{-5}$  mbar nach Neujustage, c)  $10^{-8}$  mbar, d)  $10^{-8}$  mbar nach 700 K, e)  $10^{-7}$  mbar

## Druck

Um zu klären ob das Auftreten der Zwei-Peak-Struktur reversibel ist, wurde eine Messung durchgeführt, in der der Druck bei 250 K schrittweise verändert wurde. Die Ergebnisse sind in Abb. 3.9 dargestellt.

In Abb. 3.9a ist das SFG-Spektrum einer frisch präparierten Probe, die einem Hintergrunddruck von  $10^{-8}$  mbar ausgesetzt wurde, dargestellt. Man erkennt ein on-top-Signal bei  $2097\text{ cm}^{-1}$ . Nach Druckerhöhung auf  $10^{-5}$  mbar tritt die Dublett-Struktur mit Signalen bei  $2093\text{ cm}^{-1}$  und  $2107\text{ cm}^{-1}$  auf. Nach anschließender Reduktion des Drucks auf den Ausgangswert von  $10^{-8}$  mbar bleibt die Dublett-Struktur erhalten. Dieses Ergebnis zeigt, dass bei einer Temperatur von 250 K, also etwa 50 K unterhalb der beginnenden Desorption von CO auf Pt(111), die Veränderung der Adsorbatphase, die durch die Ausbildung der Dublett-Struktur erkennbar ist, nicht reversibel ist. Es ist anzunehmen, dass die Ausbildung der Hochbedeckungsphase mit dem Überwinden einer gewissen Aktivierungsbarriere verbunden ist. Bei der gegebenen Temperatur ist die Desorptionsrate zu gering, um von der Hochbedeckungsstruktur wieder in die  $c(4\times 2)$ -Struktur bei  $\theta=0.5$  zurückzukehren.

Nach vollständiger Desorption des CO durch Heizen auf 700 K und anschließender CO-Adsorption bei  $10^{-8}$  mbar erhält man wieder das ursprüngliche Spektrum mit einem on-top-Signal, das bei Druckerhöhung wieder in ein Dublett übergeht (Abb. 3.9d und 3.9e)

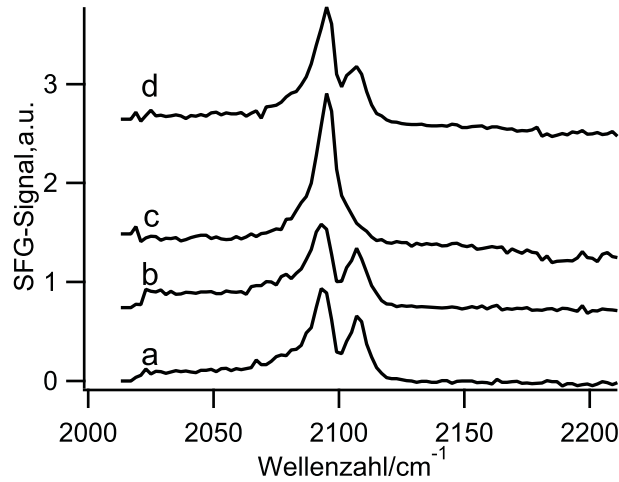


Abb. 3.10: SFG-Spektrum von CO auf Pt(111) mit Variation der Temperatur bei  $10^{-7}$  mbar, a) 250 K, b) 270 K, c) 300 K, d) 250 K

### Temperatur

Ausgangspunkt für die Messungen mit einer Variation der Temperatur, gezeigt in Abb. 3.10, ist die Dublett-Struktur ( $2093\text{ cm}^{-1}$  und  $2107\text{ cm}^{-1}$ ), die bei 250 K und  $10^{-7}$  mbar erzeugt wurde.

Die Spektrenaufnahme erfolgte bei gleichbleibendem Hintergrunddruck von  $10^{-7}$  mbar bei verschiedenen Temperaturen ohne das CO zwischen den einzelnen Messungen durch Heizschritte zu entfernen. Die erste Messung fand bei 270 K statt, dabei zeigte sich das gleiche Spektrum wie bei 250 K, die Signale sind weiterhin bei  $2093$  und  $2107\text{ cm}^{-1}$ . Eine Erhöhung der Temperatur auf 300 K führt zum Verschwinden eines Signals, es bleibt ein Signal bei  $2095\text{ cm}^{-1}$  übrig, das aber eine höhere Intensität als die Signale der Dublett-Struktur aufweist. Eine Verringerung der Temperatur zurück auf 250 K führt zum erneuten Entstehen der Dublett-Struktur mit Signalen bei  $2095\text{ cm}^{-1}$  und  $2107\text{ cm}^{-1}$ .

## 3.4 Diskussion

Bevor eine Diskussion der Ergebnisse erfolgt, werden diese nochmals kurz zusammengefasst.

- CO-Adsorption auf sauberem Pt(111) führt bei moderaten und hohen Drücken zum Auftreten von zwei on-top-Signalen, die sich bei  $2093\text{ cm}^{-1}$  und  $2108\text{ cm}^{-1}$  befinden. Das Auftreten des zweiten on-top-Signals ist dabei nur bei einer Proben temperatur von 250 K möglich.
- Das zweite on-top-Signal tritt für Strukturen auf, deren CO-Bedeckung  $\theta > 0.5$  ist.

- Isotopenmischexperimente zeigen dass die Dipolverschiebungen der beiden on-top-Signale unterschiedlich groß ausfallen.
- Die Hochbedeckungsstruktur mit zwei Signalen tritt nur auf, wenn die saubere Pt(111)-Oberfläche kontinuierlich einem CO-Hintergrund ausgesetzt wird. Zusätzliche Adsorption von CO in eine vorher aufgebaute  $c(4\times 2)$ -Struktur führt nicht zum Auftreten des zweiten on-top-Signals.

Das Auftreten der Dublett-Struktur rührt nicht von Verunreinigungen wie Wasser oder Defekten/Stufen her, da solche Signale bei kleineren Wellenzahlen auftreten (ca.  $2060\text{ cm}^{-1}$ ) und nicht wie im vorliegenden Fall bei höheren Wellenzahlen [70, 83–87]. Auch eine Erklärung durch Carbonylbildung an Kanten kann durch die vorliegenden Messungen ausgeschlossen werden.

Wie eingangs erwähnt existieren in der Literatur zwei Strukturmodelle für CO-Bedeckungen  $\theta > 0.5$  auf Pt(111). Raumtemperatur-Hochdruck-STM und elektrochemische STM-Studien liefern Hinweise auf kommensurable und inkommensurable hexagonale CO-Strukturen, die mit dem Pt(111)-Substrat Moiré-Überstrukturen bilden [72–74]. Andererseits führte das Auftreten von diskreten LEED-Bildern bei Bedeckungen von  $\theta = 0.5\text{--}0.7$  andere zu dem Schluss, dass die Adsorption von CO in einer Serie diskreter,  $c(4\times 2)$ -ähnlicher Strukturen erfolgt, was auch aus STM-Untersuchungen bei tiefen Temperaturen geschlossen wurde [66, 68, 88]. Das Auftreten der Moiré- oder der  $c(4\times 2)$ -ähnlichen Strukturen scheint also von den experimentellen Bedingungen abzuhängen. In der Tat konnte in einer STM-Studie die Moiré-Struktur nur bei Temperaturen über 170 K detektiert werden, Messungen bei 90 K zeigen das Auftreten einer kinetisch gehemmten Domänenstruktur [72].

Eine kinetische Limitierung ist auch verantwortlich für das Auftreten von entweder einem oder zwei CO-on-top-Signalen in den SFG-Messungen. Zusammen mit den Ergebnissen aus der Literatur ergibt sich folgendes Bild:

Das on-top-Signal bei ca.  $2093\text{ cm}^{-1}$  stammt von CO in einer  $c(4\times 2)$ - oder  $c(4\times 2)$ -ähnlichen Struktur, wie z.B.  $c(\sqrt{3}\times 5)\text{rect}$  oder  $c(\sqrt{3}\times 7)\text{rect}$ . Diese Strukturen entstehen durch CO-Adsorption bei tiefen Temperaturen und sind die einzigen kinetisch zugänglichen Strukturen bei diesen Temperaturen. Bei 250 K tritt ein zweites on-top-Signal bei ca.  $2108\text{ cm}^{-1}$  auf, was mit dem Auftreten der Moiré-Struktur bei STM-Messungen bei vergleichbaren Bedingungen zusammenfällt [73]. Dieses Signal bei  $2108\text{ cm}^{-1}$  wird deshalb den CO-Oszillatoren in dieser Struktur zugeordnet. Gestützt wird dies durch SFG- und IRAS-Messungen mit Isotopengemischen, bei den sich zeigt, dass die beiden on-top-Signale verschiedene Dipol-Verschiebungen aufweisen, also in unterschiedlichen Umgebungen zu finden sind. Das Auftreten von zwei on-top-Signalen deutet also darauf hin, dass zwei CO-Phasen in verschiedenen Domänen gleichzeitig auf der Probe vorhanden sind: die Moiré- und die  $c(4\times 2)$ -ähnlichen Strukturen.

Das Auftreten der einen oder der anderen Struktur kann durch Überlegungen zur herrschenden energetischen Situation erklärt werden. Zum einen gibt es die Abstoßung untereinander in der Adsorbatschicht, zum anderen bestimmt eine effektive Diffusionsbarriere die Mobilität der CO-Atome. Für die Ausbildung einer hexagonalen Moiré-Adsorbatschicht ist es notwendig, dass die Abstoßung innerhalb der Adsorbatstruktur mindestens so groß ist wie die Diffusionsbarriere [73]. Bei tieferen Temperaturen wächst die Höhe der Diffusionsbarriere. Dies erklärt, warum das Auftreten der Moiré-Struktur, erkennbar am zweiten on-top-Signal bei  $2108\text{ cm}^{-1}$ , kinetisch limitiert ist. Bei tiefen Temperaturen kann diese Diffusionsbarriere nicht überwunden werden und es können sich nur  $c(4\times 2)$ -ähnliche Strukturen ausbilden.

Ein weiterer Faktor der die Ausbildung der Moiré-Struktur kinetisch limitiert ist das Vorhandensein einer geordneten  $c(4\times 2)$ -Struktur, die im UHV präpariert wurde. Das Experiment mit der vorbelegten Oberfläche (Abb. 3.8 in Abschnitt 3.3.4) zeigt, dass sich die Hochbedeckungsstruktur nicht ausbildet, wenn CO schon in einer geordneten  $c(4\times 2)$ -Struktur auf der Pt(111)-Oberfläche vorhanden ist und die Probe danach noch zusätzlichem CO ausgesetzt wird. Diese Struktur stellt also ein lokales Energieminimum dar, von dem aus bei Erhöhung des Druckes nur die  $c(4\times 2)$ -ähnlichen Strukturen erreichbar sind. Das höherfrequente on-top-Signal tritt nur auf, wenn die saubere Pt(111)-Oberfläche von Anfang an einem kontinuierlichen CO-Hintergrunddruck ausgesetzt wird. Diese Ergebnisse zeigen, dass die  $c(4\times 2)$ -Struktur bei  $\theta=0.5$  Unterschiede auf molekularen Ebene aufweist in Abhängigkeit davon ob sie im UHV oder unter kontinuierlichem Hintergrunddruck aufgebaut wurde. Dies führt dazu, dass die weitere Entwicklung der Struktur der Adsorbatschicht bei Druckerhöhung verschiedene Wege in Abhängigkeit von der Vorgeschichte der Oberfläche einschlägt. Die Ausbildung der einen oder der anderen Struktur bei höheren Drücken hängt also stark von den experimentellen Präparationsbedingungen ab.

### 3.5 Zusammenfassung

Es können unter bestimmten experimentellen Bedingungen zwei CO-on-top-Signale auftreten,  $2093\text{ cm}^{-1}$  für die  $c(4\times 2)$ -ähnlichen Strukturen und  $2108\text{ cm}^{-1}$  für die Moiré-Struktur. Die Ausbildung der Moiré-Struktur ist nur in einem kleinen Temperaturbereich (ca. 250 K) oberhalb eines Druckes von ca.  $10^{-7}$  mbar möglich, wenn sich noch keine  $c(4\times 2)$ -Struktur im UHV ausbilden konnte. Unter UHV-Bedingungen bildet sich bei tiefen Temperaturen die  $c(4\times 2)$ -Struktur aus, die bei Druckerhöhung aufgrund kinetischer Limitierung nur in die  $c(4\times 2)$ -ähnlichen Strukturen übergehen kann. Bei höheren Drücken und Temperaturen können sich entweder solche  $c(4\times 2)$ -ähnlichen Strukturen oder die Moiré-Struktur ausbilden, je nachdem ob man von einer  $c(4\times 2)$ -Struktur aus-

### *3 Messungen an CO auf Pt(111)*

geht oder mit kontinuierlichem Hintergrunddruck arbeitet.

## 4 Messungen an $\text{H}_2\text{O}/\text{MgO}/\text{Ag}(001)$

Wasser ist einer der wichtigsten Stoffe in der Natur. Es tritt in alltäglichen Phänomenen wie dem Wetter oder Korrosion auf, ist aber auch in der Wissenschaft allgegenwärtig. Es wird oft als Lösungsmittel benutzt, kann chemische Reaktionen beschleunigen und spielt z.B. auch in der Biologie, Geologie, Astrophysik, Materialwissenschaften und der heterogenen Katalyse eine wichtige Rolle. Zwar wurden in den letzten Jahrzehnten sehr viele Studien gemacht (siehe z.B. Reviews [89–91]), doch die speziellen Eigenschaften des Wassermoleküls in Verbindung mit komplexen Oberflächen erschweren sichere Ergebnisse. So kann Wasser z.B. sowohl als Wasserstoffdonator wie auch als -akzeptor agieren. Seine gewinkelte Struktur führt zu einem permanenten Dipolmoment, welches die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen ermöglicht, was zu einer Vielzahl an möglichen Konfigurationen führt wenn Wasser zu Eis gefriert. Insgesamt sind bisher 13 kristalline und 5 amorphe Strukturen des festen Zustands bekannt. Wenn es auf Oberflächen trifft kann Wasser entweder dissoziativ oder molekular adsorbieren, abhängig von der Oberfläche und den Temperatur- und Druckbedingungen, hierbei kommen in vielen Fällen verschiedene Studien zu gegensätzlichen Schlussfolgerungen.

Es bestehen grundsätzliche Unterschiede zwischen der Adsorption von Wasser auf Metallen und auf Oxiden. Die Wechselwirkung von Wasser mit Metallen ist schwach, was dazu führt, dass Wasser darauf molekular adsorbiert, Cluster bildet und schon bei niedrigen Temperaturen wieder desorbiert [90]. Auf Oxiden hingegen ist die Bindung stärker, Wasser wird in vielen Fällen reversibel dissoziativ gebunden und verlässt die Oberfläche erst bei höheren Temperaturen.

Theoretische Berechnungen und experimentelle Messungen haben schon Modelle zur Struktur adsorbierter Wassermoleküle auf MgO vorhergesagt, diese sind jedoch nicht einig in ihren Aussagen. Es ist nicht klar was passiert wenn Wasser auf die Oberfläche trifft, die möglichen Folgen sind Dissoziation auf Terrassen [92] oder Dissoziation an Kanten und Defekten [93–96], auch die genaue Struktur und die Positionen der einzelnen Atome sind nicht klar.

Betrachtet man die Desorption von Wasser auf MgO mittels TPD, so zeigt sich ein Monolagenpeak, dessen Intensität stark von der Struktur der Oberfläche abhängt [97]. Auf einer glatten Oberfläche ist er ausgeprägter als auf einer gesputterten, auch ein Heizschritt auf 1100 K führt nur zu einer leichten Verbesserung. Es zeigt sich also, dass sich auf MgO eine Monolage Wasser ausbildet, bevor eine Multilage entsteht. Zu beiden

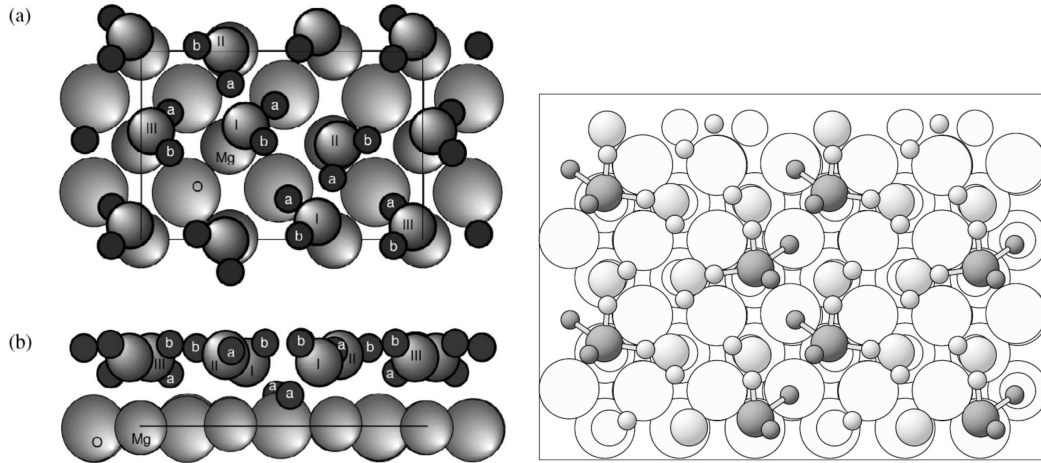


Abb. 4.1: verschiedene Adsorptionsgeometrien für die  $p(3\times 2)$ -Struktur von  $\text{H}_2\text{O}$  auf  $\text{MgO}(001)$ . Links das Modell von Goniakowski et al. [103], rechts das Modell von Lynden-Bell et al. [105]

wurden schon experimentelle und theoretische Untersuchungen gemacht.

Für die Monolage wurden LEED- und IRAS-Untersuchungen mit  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{D}_2\text{O}$  durchgeführt [98], dabei wurde bei einer Temperatur von 152 K eine  $c(4\times 2)$ -Struktur gefunden. Auch die IRAS-Messungen zeigen 3 Signale, die den Vibrationen der  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküle zugeordnet werden. Genauere Untersuchungen mittels LEED, tensor-LEED, Helium-Atom-Scattering (HAS) und Neutronenbeugung zeigten, dass bei niedrigen Temperaturen eine  $c(4\times 2)$ -Struktur auftritt, die bei höheren Temperaturen von ca. 185–210 K in eine  $p(3\times 2)$ -Struktur übergeht [99–102]. Gleichzeitig zeigen theoretische Berechnungen mittels DFT das Auftreten einer  $p(3\times 2)$ -Struktur und einer  $c(4\times 2)$ -Struktur [103–106], die genaue Struktur der Einheitszelle ist dabei bei den einzelnen Berechnungen verschieden. Alle Berechnungen zeigen aber eine teilweise Dissoziation der ersten Lage (Abb. 4.1)

Zu Multilagenadsorption von Wasser auf MgO gibt es Berechnungen mittels Monte-Carlo-, Hartree-Fock-, periodischen Hartree-Fock- und Molecular-Dynamics-Methoden [107, 108], die einheitlich das Auftreten einer ungeordneten Multilage auf einer geordneten Monolage zeigen.

Die Eigenschaften von Wasser wurden mittels SFG schon auf verschiedenen Materialien gemessen. Es gibt Messungen auf Eis: diese wurden auf der (0001)-Oberfläche eines  $\text{I}_h$ -Eiskristalles gemessen [109–111].

Dabei wurde in einer Studie [109] in ssp-Polarisation eine breite Resonanz zwischen ca. 3000 und  $3400\text{ cm}^{-1}$  und eine scharfe Resonanz bei ca.  $3700\text{ cm}^{-1}$  gemessen, erstere ist bei einer flüssigen Wasseroberfläche deutlich schwächer ausgeprägt. Eine Temperaturserie zeigt hierbei, dass bei tiefen Temperaturen die Oberfläche geordnet ist, die obersten



Lagen aber schon ab ca. 200 K zu schmelzen beginnen. In einer zweiten Studie [111] wurden die Probe bei 118 K mit einer „Polarization Angle Null (PAN)“ genannten Technik vermessen, dabei wird die Polarisation des IR-Strahls auf p gehalten und die Polarisation des vis-Strahls variiert. Mithilfe dieser Technik lassen sich die Orientierungen der dynamischen Polarisierbarkeiten einzelner Moden vermessen. In der Region von ca. 3000-3500  $\text{cm}^{-1}$  haben die Autoren 5 Resonanzen identifiziert, mit steigender Wellenzahl ist die Orientierung der dynamischen Polarisierbarkeit dabei immer stärker in Richtung der Oberflächennormalen.

Zu Metall liegen auch schon SFG-Messungen mit Wasser vor, dabei wurde das elektrische Potential einer Au-Elektrode von -0.6 bis +1.0 V variiert und Spektren gemessen [112]. Es zeigt sich, dass die Stärke des Signals vom Potential abhängt, ober- und unterhalb des Punktes an dem die Oberfläche ladungsfrei ist (PZC: point of zero charge) ist es stärker, am PZC ist es am schwächsten. Dies wird dadurch erklärt, dass sich das Wassermolekül am Feld der Oberfläche ausrichtet und somit bei hohen Feldern senkrecht zur Oberfläche steht, am PZC ist das Molekül entweder parallel zur Oberfläche und erzeugt somit kein SFG-Signal oder es ist zufällig orientiert.

Auch an den Grenzflächen von Wasser zu  $\text{CaF}_2$  und  $\text{SiO}_2$  wurden schon SFG-Messungen durchgeführt [113–117], dabei wurde die Grenzfläche von  $\text{CaF}_2$  bei verschiedenen pH-Werten vermessen [113, 114]. Bei niedrigen pH-Werten ist die Region zwischen 2900 und 3500  $\text{cm}^{-1}$  stark ausgeprägt, bei neutralem pH ist kein Signal detektierbar und bei hohen pH-Werten wird das Spektrum dominiert vom Signal um 3700  $\text{cm}^{-1}$ , wobei die 2900-3500  $\text{cm}^{-1}$  Region auch schwach vorhanden ist. Die Autoren führen dies darauf zurück, dass bei niedrigen pH-Werten die  $\text{CaF}_2$ -Oberfläche negativ geladen ist, was zu einer tetraedrischen Ordnung der Wassermoleküle nahe der Oberfläche führt. Mit steigenden pH-Wert geht dieser Effekt verloren, bei hohem pH wird die Oberfläche des  $\text{CaF}_2$  zu  $\text{CaOH}$  hydroxiliert, was das Signal bei 3700  $\text{cm}^{-1}$  erklärt.

An  $\text{SiO}_2$  wurden ebenfalls Messungen bei verschiedenen pH-Werten gemacht [115–117], wobei sich die Situation etwas anders darstellt. Sowohl im Falle hoher wie auch niedriger pH-Werte gleicht die Situation der von Eis auf  $\text{SiO}_2$ . Das niedrigfrequente Signal bei ca. 3200  $\text{cm}^{-1}$  ist am stärksten ausgeprägt. Bei hohen pH-Werten wird dies auf die elektrostatische Wechselwirkung der geladenen Oberfläche mit den Wasserdipolen zurückgeführt, bei niedrigen Werten handelt es sich um Polarisation aufgrund von H-Brücken. Der Unterschied zwischen den beiden pH-Wert-Bereichen ist die 180°-Drehung der  $\text{H}_2\text{O}$  Moleküle, die mit einem Drehen der Phase des SFG-Signals verbunden ist, welches gemessen wurde. Im Bereich zwischen diesen pH-Werten ist das SFG-Signal schwächer und das zweite Signal bei etwa 3450  $\text{cm}^{-1}$  ist etwa gleich stark wie das Signal bei 3200  $\text{cm}^{-1}$ , was auf die schwächere Wechselwirkung zurückgeführt wird. Bei pH 3.8 wurde auch noch eine schwache Schulter bei 3600  $\text{cm}^{-1}$  beobachtet, in keinem der

Spektren ist aber ein Signal bei ca.  $3700\text{ cm}^{-1}$  zu sehen. Der selbe Umklappeffekt wurde auch auf einem  $Al_2O_3$ -Film beobachtet [118].

Insgesamt kann man also für die Adsorption von Wasser auf Grenzflächen feststellen, dass die Konfiguration der Wassermoleküle an der Grenzfläche von verschiedenen Faktoren wie dem pH-Wert beeinflusst wird und dies mittels SFG gemessen werden kann.

Die besonderen Eigenschaften der SFG-Spektroskopie die schon in der Einführung in Kap. 2 erläutert wurden, machen sie zum optimalen Werkzeug zur Erforschung vergrabener Grenzflächen, siehe z.B. [14, 119–125]. Deshalb wurden Messungen mithilfe von TPD und SFG zur Adsorption von Wasser auf  $Ag(001)$  und  $MgO/Ag(001)$  durchgeführt. Dabei wurde ein 20 ML dicker  $MgO$ -Film anstatt eines  $MgO$ -Kristalls benutzt, was zum einen den Vorteil hat, dass an solchen Filmen auch andere Methoden der Oberflächenphysik angewendet werden können, da durch einen solchen Film hindurch noch ein Tunneln von Elektronen möglich ist, zum anderen ist die wiederholte Präparation eines solchen Films im UHV mit Standardverfahren möglich, was zu vergleichbaren Filmen führt.

Ziel der durchgeführten Experimente ist die spektroskopische Untersuchung der Adsorption von Wasser auf  $Ag(001)$  und auf  $MgO/Ag(001)$ . Mithilfe dieser Messungen soll eine genauere Zuordnung der auftretenden Signale möglich sein, insbesondere der Unterschied zwischen der Adsorption in einer Multilage und in einer Mono- plus Multilage wie sie bei den beiden Materialien auftritt.

Anlass für diese Messungen ist die Tatsache, dass Messungen mit Wasser bisher noch nicht auf Oxiden durchgeführt wurden, bzw. nur unter nicht-UHV-Bedingungen. Ein besseres Verständnis der Wechselwirkung von Wasser mit Oxiden, speziell metallgeträgerten Oxidfilmen ist daher ein wichtiger Schritt hin zu einem Wissen über elementare Reaktionen auf Oxidgrenzflächen.

Grund für die Verwendung der Summenfrequenzerzeugung als Spektroskopiemethode ist zum einen die Grenzflächensensitivität dieser Methode, die eine Messung der Grenzfläche Eis-Substrat ohne Störung durch die darüberliegende Eisschicht erlaubt. Zum anderen enthalten die gewonnenen Daten mehr Informationen als die IR-Spektroskopie.

## 4.1 Präparation

Als Grundlage für alle Experimente dient ein zylindrischer  $Ag(001)$ -Kristall, der im haus-eigenen Kristalllabor poliert wurde und vor dem erstmaligen Benutzen mittels vielfacher Sputter/Heiz-Zyklen gereinigt wurde, bis ein LEED-Bild mit scharfen Reflexen auftrat. Danach wurde der Kristall vor jedem Experiment durch folgende Prozedur gesäubert:

Der  $Ag(001)$ -Kristall wird durch 3 Sputter/Heiz-Zyklen gereinigt, das Sputtern wurde

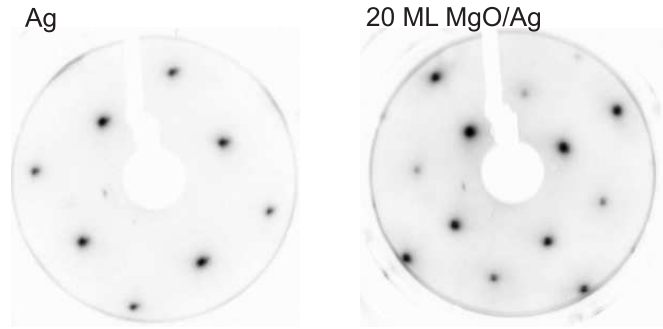


Abb. 4.2: LEED-Bilder einer sauberen  $Ag(001)$  Oberfläche und eines 20 ML dicken MgO-Films auf  $Ag(001)$  bei 90 bzw. 150 eV.

dabei mit  $Ar^+$ -Ionen bei 800 V und Raumtemperatur durchgeführt und dauerte 20 min. Anschließend wurde der Kristall im UHV auf 700 K erhitzt (Annealing) und 20 min auf 700 K gehalten, bevor er abgekühlt wurde.

Das Aufwachsen der MgO-Filme erfolgt durch Verdampfen von Mg in einer  $O_2$ -Atmosphäre mit einem Hintergrunddruck von  $1 \times 10^{-6}$  mbar, wobei die Probe auf einer Temperatur von 600 K gehalten wurde, um eine gute Oberflächenqualität zu erreichen [126–129]. Um nur elektrisch neutrale Mg-Atome zu deponieren, wurde die Probe auf das gleiche elektrische Potential wie der Verdampfer gelegt. Die Aufdampftrate wurde zuvor mit einer Schwingquarzwaage kalibriert und betrug ca. 1 ML MgO/min.

Die Wirksamkeit der Säuberungsprozedur und das erfolgreiche Wachsen eines MgO-(001)-Filmes wurde mittels LEED und AES-Messungen kontrolliert. In Abb. 4.2 sind LEED-Bilder der  $Ag(001)$ -Oberfläche sowie eines 20 ML dicken MgO-Films gezeigt, welche scharfe Beugungsreflexe der jeweiligen fcc-Gitter zeigen.

Die AES-Bilder (Abb. 4.3) zeigen das Spektrum eines sauberen  $Ag(001)$ -Kristalls ohne Verunreinigungen wie Kohlenstoff. Nach dem Aufwachsen des MgO erkennt man eine Abschwächung des Ag-Peaks aufgrund der darüberliegenden MgO-Schichten. Zusätzlich ist der O-Peak zu erkennen, der Mg-Peak ist aufgrund des kleineren Wechselwirkungsquerschnittes nicht zu erkennen.

## 4.2 $H_2O$ auf $Ag(001)$

Als erstes werden Messungen von  $H_2O$  auf reinem  $Ag(001)$  präsentiert, dabei wurden sowohl TPD- als auch SFG-Messungen durchgeführt.

### 4.2.1 TPD

In Abb. 4.4 ist eine Serie von TPD-Spektren zur Wasserdesorption von einer sauberen  $Ag(001)$ -Oberfläche für Dosierungen von 0.2 L bis 10 L  $H_2O$  dargestellt. Die Adsorp-

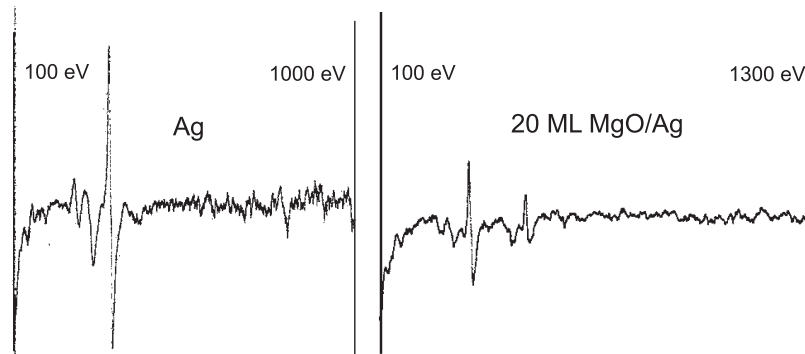


Abb. 4.3: Auger-Elektronen-Spektrum des Ag(001)-Kristalls (links) und von 20 ML MgO/Ag(001) (rechts)

tionstemperatur betrug 90 K. Das Desorptionsmaximum liegt bei der kleinsten hier gemessenen Bedeckung bei 158 K und steigt mit zunehmendem Bedeckungsgrad auf 178 K [130]. Die Verschiebung des Desorptionsmaximums zu höheren Temperaturen bei größer werdender Bedeckung, als auch der exponentielle Anstieg der Desorptionsflanke sind charakteristisch für eine Desorption nullter Ordnung, gleichbedeutend mit freier Sublimation der bei den hier gewählten Adsorptionstemperaturen gebildeten Eisschicht. Es ist wichtig anzumerken, dass für Ag(001) wie auch für Silberoberflächen anderer Orientierungen niemals ein zweites Desorptionsmaximum bei höherer Temperatur auftritt. Im Gegensatz dazu findet man für die Wasserdesorption von anderen Metalloberflächen wie z.B. Platin oder Ruthenium, die in Bezug auf Wasseradsorption am häufigsten untersuchten Metalle, zwei Desorptionsmaxima, wobei eines (bei höherer Temperatur) der Desorption von der Wasser-Monolage, also Wassermolekülen im direkten Kontakt mit dem Substrat, und das zweite (bei niedrigerer Temperatur) der Desorption von Eis-Multilagen zugeordnet wird [130]. Dieses Verhalten lässt sich durch die Wechselwirkungen der Wassermoleküle untereinander sowie zum Substrat erklären. Für Silber als Substrat sind die intermolekularen Wechselwirkungen zwischen den Wassermolekülen stärker oder zumindest ebenso groß wie die Molekül-Substrat-Wechselwirkungen, wodurch sich keine gesonderte Monolagenschicht ausbilden kann und das gesamte Adsorbat bei einer für die Sublimationsenergie von Eis (51 kJ/mol oder 0.58 eV) charakteristischen Temperatur von der Oberfläche desorbiert.

#### 4.2.2 SFG

Die TPD-Messungen zeigen, dass die Wassermoleküle intramolekulare Bindungen bilden die stärker sind als die Bindungen zum Substrat. Deshalb können die SFG-Messungen die an diesem System durchgeführt wurden und im Folgenden dargestellt sind als Grundlage für die Interpretation der Experimente zur Wasseradsorption auf der MgO-Oberfläche

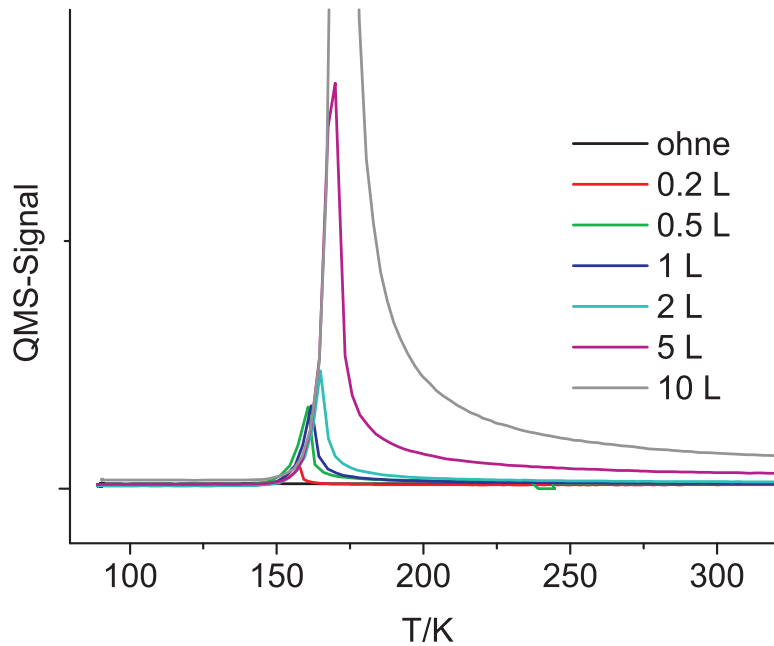


Abb. 4.4: TPD-Spektren verschiedener Dosierungen von H<sub>2</sub>O auf Ag(001)

dienen, da hier nur die für das dreidimensionale Eisnetzwerk charakteristischen Signale detektiert werden. Die hier gewonnenen Daten sind nur auf die Wechselwirkungen der Wassermoleküle innerhalb der Eisschicht zurückzuführen.

In Abb. 4.6 sind die nach der Adsorption von verschiedenen Mengen Wasser (0-20 L) auf einer sauberen Ag(001)-Oberfläche bei 90 K erhaltenen SFG-Spektren (Punkte) zusammen mit den für die jeweiligen Spektren erhaltenen Fits (durchgezogene Linien) dargestellt. Das unterste Spektrum zeigt die für Ag(001) erhaltene Basislinie, die zu höheren Energien hin ansteigt. Dieser Anstieg tritt auch in den SFG-Spektren der mit Wasser belegten Ag(001)-Oberfläche auf, wobei hier zusätzlich noch ein durch die Wasseradsorption hervorgerufenen nichtresonantes Hintergrundsignal zu beobachten ist. Der Anstieg der Basislinie ist wahrscheinlich auf ein experimentelles Artefakt aufgrund des relativen großen Scanbereichs und der dadurch auftretenden Wanderung des IR-Laserstrahls zurückzuführen.

Für die kleinste Wasserbedeckung erkennt man bereits deutlich ein sehr schmales Signal bei  $3693\text{ cm}^{-1}$  sowie relativ breite Beiträge im Bereich unterhalb  $3600\text{ cm}^{-1}$ . Bei Erhöhung der Bedeckung nimmt die Amplitude der hochfrequenten Bande zu, erreicht jedoch nach Dosierung von 2 L H<sub>2</sub>O einen Maximalwert, welcher bei höheren Bedeckungen nahezu konstant bleibt. Dieses Signal ist charakteristisch für Wassermoleküle in der Oberfläche der Eisschicht, die freie OH-Gruppen enthalten, d.h. OH-Gruppen die nicht durch Wasserstoffbrückenbindung mit anderen Wassermolekülen vernetzt sind. Das mit steigender Bedeckung gefundene Sättigungsverhalten ist charakteristisch für diese Spezi-

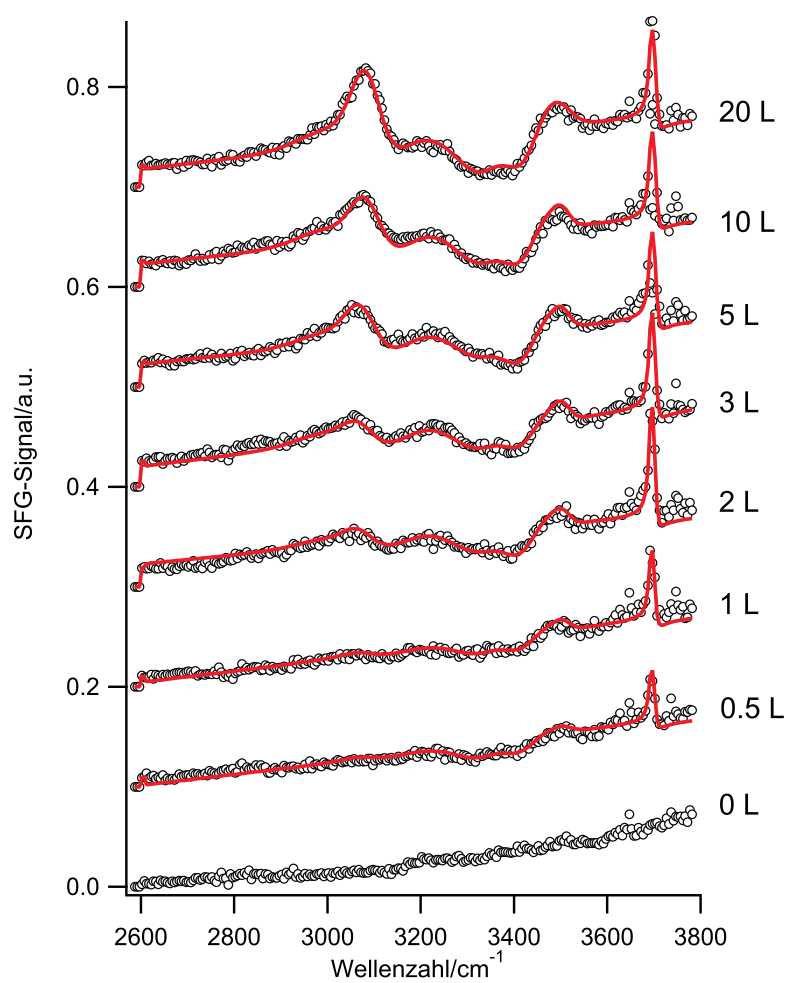


Abb. 4.5: SFG-Spektren und Fits verschiedener Dosierungen Wasser auf Ag(001)

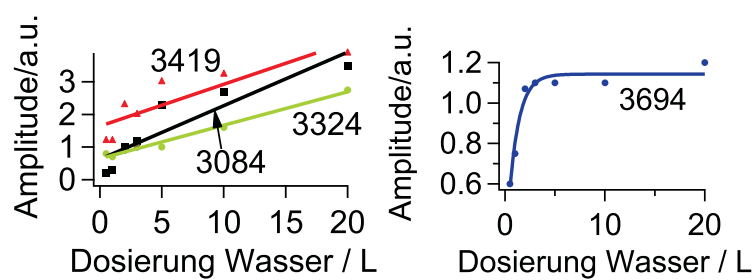


Abb. 4.6: Amplituden der Peaks

es und wurde in vergleichbaren Experimenten auch für die Wasseradsorption auf anderen Substraten gefunden. Im Gegensatz zum Signal bei 3693 cm<sup>-1</sup> steigt die Intensität der Signale unterhalb 3600 cm<sup>-1</sup> mit der Bedeckung stetig an und es bilden sich deutlich erkennbare Resonanzen heraus. Diese Signale können OH-Schwingungen von Wassermolekülen im Eisnetzwerk, die durch Wasserstoffbrückenbindung mit anderen Wassermolekülen in Wechselwirkung stehen, zugeordnet werden. Es ist zu beachten, dass hier sowohl Signale mit positiver als auch solche mit negativer Amplitude auftreten. Ähnliches wurde auch bei SFG-Untersuchungen zur Adsorption von H<sub>2</sub>O auf Ru(0001) [131] beobachtet und ist auf die unterschiedlichen relativen Phasen der Resonanzen in Bezug auf den nichtresonanten Hintergrund zurückzuführen.

Um genauere Informationen bezüglich der Resonanzpositionen der einzelnen Schwingungen zu erhalten wurden die Spektren gefittet. Dabei wurde so vorgegangen, dass mit einem Anfangsparametersatz ein Spektrum grob angepaßt wurde, und diese Parameter dann so weit optimiert wurden bis befriedigende Fits für die gesamte Adsorptionsserie erhalten wurden. Dabei wurde auch darauf geachtet, dass die gewählten Resonanzen mit früheren SFG-Messungen an Eis-Einkristallen und für Eis auf Metallen annähernd übereinstimmen. Die Spektrenanpassung ergab eine Anzahl von insgesamt 7 Resonanzen, deren Parameter in Tabelle 4.1 zusammengestellt sind. In Abb. 4.6 sind die Bedeckungsabhängigkeiten der Amplituden der wichtigsten Resonanzen dargestellt. Wie sich auch schon aus der qualitativen Betrachtung der Spektren ableiten ließ, erreicht die Bande, die den freien OH-Oszillatoren zuzuordnen ist, nach einer Dosierung von 2 L die Sättigung, während die H-Brückengebundenen OH-Gruppen mit steigender Bedeckung an Intensität zunehmen. Dieses Verhalten wurde auch für die Bedeckungsabhängigkeit der OH-Resonanzen auf Pt(111) und Ru(0001) gefunden und ist auf eine polare Protonenordnung im Eisnetzwerk zurückzuführen.

### 4.2.3 O-dekorierte Ag(001)-Oberfläche

Die oben beschriebenen Experimente zeigen, dass Wasser auf der sauberen Ag(001)-Oberfläche in molekularer Form adsorbiert. Aus früheren Messungen an verschiedenen terminierten Silberoberflächen ist bekannt, dass die Wasseradsorption auf Sauerstoffvorbelegten Ag-Oberflächen auch zur Dissoziation des H<sub>2</sub>O führen kann. Die Dissoziation wird auf die Anwesenheit von Sauerstoffatomen zurückgeführt ( $\text{H}_2\text{O} + \text{O}_{ads} \rightarrow 2 \text{OH}_{ads}$ ), die nach Adsorption von molekularem O<sub>2</sub> bei tiefen Temperaturen und anschließendem Heizen auf 200-300 K auf der Ag-Oberfläche verbleiben [130, 132]. Eine Charakterisierung der so entstehenden Oberflächen-Hydroxylgruppen mit HREELS blieb jedoch erfolglos [133].

Im Rahmen der in dieser Arbeit vorgestellten Experimente zur H<sub>2</sub>O-Adsorption wurde versucht, die Bildung von Hydroxylgruppen auf einer O-dekorierten Ag(001)-Oberfläche

H <sub>2</sub> O in L	0.5	1	2	3	5	10	20
NR-Amp	0.196	0.196	0.196	0.196	0.196	0.196	0.196
NR-Phase	2.17	2.17	2.17	2.17	2.17	2.17	2.17
Width	5	5	5	5	5	5	5
Amp1	0	0.1	0.8	1.2	1.2	1.95	1.6
Pos1	3004	3004	3004	3004	3004	3004	3004
Width1	130	130	130	130	130	130	130
Amp2	0.2	0.3	1	1.2	2.3	2.4	3.5
Pos2	3069	3069	3069	3069	3074	3082	3082
Width2	70	70	70	70	70	70	70
Amp3	0.3	0.3	0.9	1.15	1.2	1.4	1.4
Pos3	3224	3224	3224	3224	3224	3211	3211
Width3	100	100	100	100	100	100	100
Amp4	-0.8	-0.7	-0.9	-1	-1	-1.5	-2.8
Pos4	3328	3328	3328	3328	3328	3328	3328
Width4	85	85	85	85	85	85	85
Amp5	-1.2	-1.2	-2.3	-2.0	-3.0	-3.3	-3.9
Pos5	3419	3419	3419	3419	3419	3419	3424
Width5	76	76	76	76	76	76	76
Amp6	0.15	0.36	0.4	0.5	0.5	0.11	0.6
Pos6	3509	3504	3504	3504	3504	3504	3504
Width6	40	40	40	40	40	60	60
Amp7	0.6	0.75	1.06964	1.1	1.1	1.2	1.1
Pos7	3693	3693	3693	3694	3694	3694	3694
Width7	12	12	112	12	12	12	12

Tabelle 4.1: Werte der Fits für  $H_2O$  auf  $Ag(001)$ , NR steht für den nichtresonanten Hintergrund, Width für die Breite der Gaußverbreiterung für alle Resonanzen, die Phase der Resonanzen beträgt jeweils 0



mittels SFG zu bestätigen. Die dabei erhaltenen experimentellen Ergebnisse sind in Abb. 4.7 dargestellt.

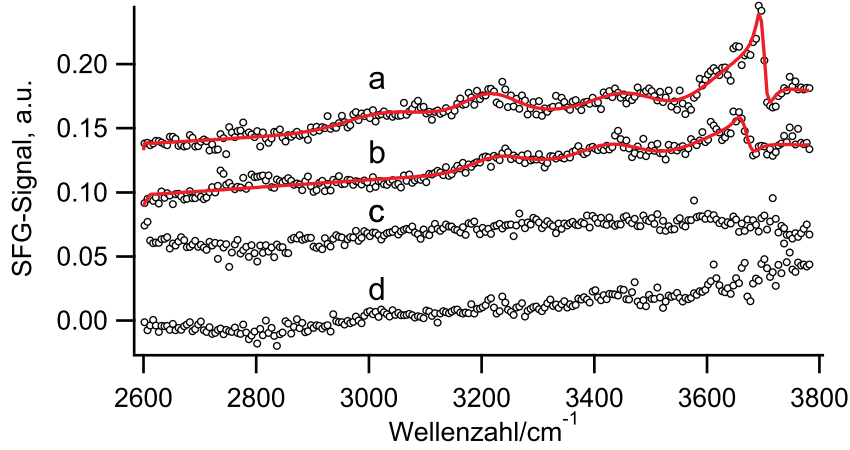


Abb. 4.7: SFG-Spektren von  $\text{H}_2\text{O}$  auf einer  $\text{Ag}(001)$ -Oberfläche, die 100 L  $\text{O}_2$  ausgesetzt war, gemessen bei 90 K: a) 1 L  $\text{H}_2\text{O}$  bei 90 K, b) nach 160 K, c) nach 300 K, d) nach erneutem Dosieren von 1 L  $\text{H}_2\text{O}$ , nach Heizen auf 160 K

Die  $\text{Ag}(001)$ -Oberfläche wurde zuerst bei 90 K einer  $\text{O}_2$ -Dosis von 100 L ausgesetzt und anschließend auf 300 K geheizt um molekular adsorbierten Sauerstoff zu desorbieren. Nach dem Abkühlen auf 90 K wurde 1 L  $\text{H}_2\text{O}$  dosiert. Das danach erhaltene SFG-Spektrum (Abb. 4.7a) zeigt die charakteristischen Resonanzen von molekular adsorbiertem  $\text{H}_2\text{O}$ , wobei das Signal der freien OH-Gruppen zu kleinerer Wellenzahl hin eine Schulter aufweist. Die Probe wurde anschließend auf 160 K geheizt, um molekular adsorbiertes Wasser zu desorbieren. Nach diesem Heizschritt (Abb. 4.7b) verbleibt im SFG-Spektrum ein Signal im Bereich der freien OH-Gruppen bei  $3672\text{ cm}^{-1}$ . Durch weiteres Heizen auf 300 K (Abb. 4.7c) ist auch dieses Signal verschwunden.

Als Kontrollexperiment wurde die gleiche Abfolge von Schritten ohne Vorbelegung der  $\text{Ag}(001)$ -Oberfläche mit Sauerstoff wiederholt. Abb. 4.7d zeigt das SFG-Spektrum nach Adsorption von  $\text{H}_2\text{O}$  bei 90 K und anschließendem Heizen auf 160 K. Es können im Vergleich zum Spektrum 4.7b keine eindeutigen Resonanzen im OH-Bereich festgestellt werden, was mit den Befunden aus den TPD-Experimenten übereinstimmt. Das Signal bei  $3672\text{ cm}^{-1}$  kann deshalb eindeutig den OH-Gruppen, die durch die Dissoziation von  $\text{H}_2\text{O}$  auf der O-dekorierten  $\text{Ag}(001)$ -Oberfläche entstehen, zugeordnet werden.

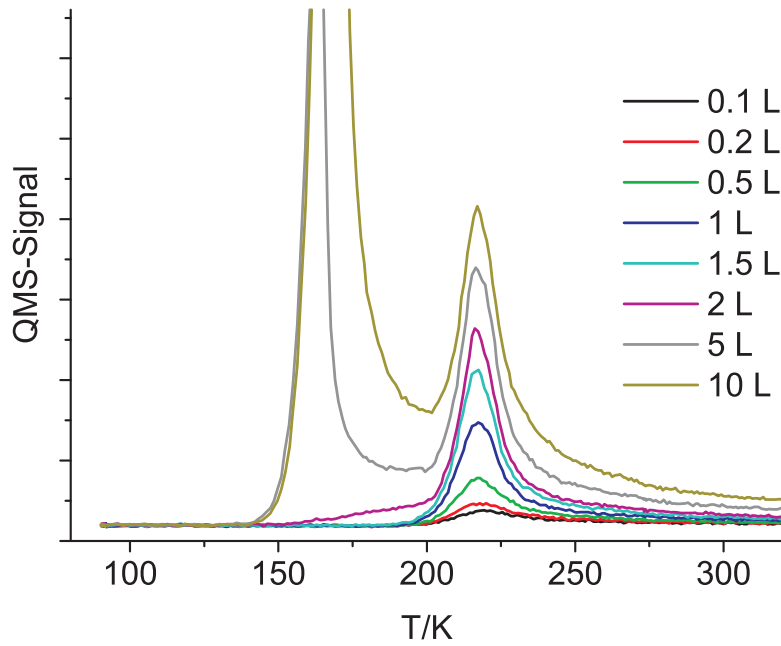


Abb. 4.8: TPD-Spektren verschiedener Dosierungen von Wasser auf 20 ML  $\text{MgO}/\text{Ag}(001)$

## 4.3 $\text{H}_2\text{O}$ auf $\text{MgO}/\text{Ag}(001)$

### 4.3.1 TPD

In Abbildung 4.8 sind TPD-Spektren nach  $\text{H}_2\text{O}$ -Adsorption auf einem 20 ML dicken  $\text{MgO}(001)/\text{Ag}(001)$ -Film gezeigt. Im Gegensatz zur  $\text{Ag}(001)$ -Oberfläche tritt hier bei niedrigen Bedeckungen zuerst ein Desorptionspeak bei 217 K auf. Mit steigender Bedeckung nimmt die integrale Intensität dieses Peaks zu und erreicht nach Dosierung von 2 L  $\text{H}_2\text{O}$  die Sättigung. Bei höheren Bedeckungen erfolgt zuerst ein leichter Anstieg der Wasserdesorption bei niedrigeren Temperaturen, welcher sich dann in einen großen Desorptionspeak mit einem Maximum bei 164 K entwickelt. Die hier dargestellten Ergebnisse sind in Übereinstimmung mit bereits in der Literatur beschriebenen TPD-Spektren von  $\text{H}_2\text{O}$  auf  $\text{MgO}(001)$ -Einkristallen und  $\text{MgO}(001)/\text{Mo}(001)$ -Filmen [97, 134, 135].

Wie schon im Fall der  $\text{Ag}(001)$ -Oberfläche kann der Peak bei 164 K der Desorption einer Eis-Multilagenschicht zugeordnet werden. Der Hochtemperaturpeak bei 217 K entspricht der Desorption aus der  $\text{H}_2\text{O}$ -Monolage auf  $\text{MgO}(001)$ . Neben diesen charakteristischen Desorptionspeaks sind noch zwei Details von Bedeutung: zum einen wird keine merkliche  $\text{H}_2\text{O}$ -Desorption bei höheren Temperaturen als jener der Monolage beobachtet. Experimente auf  $\text{MgO}(001)$ -Einkristallen, die eine große Anzahl von strukturellen Defekten, hervorgerufen durch Sputtern oder unzureichendes Tempern, aufweisen zeigten im Temperaturbereich zwischen 230 und 300 K deutliche Desorption von Wasser.

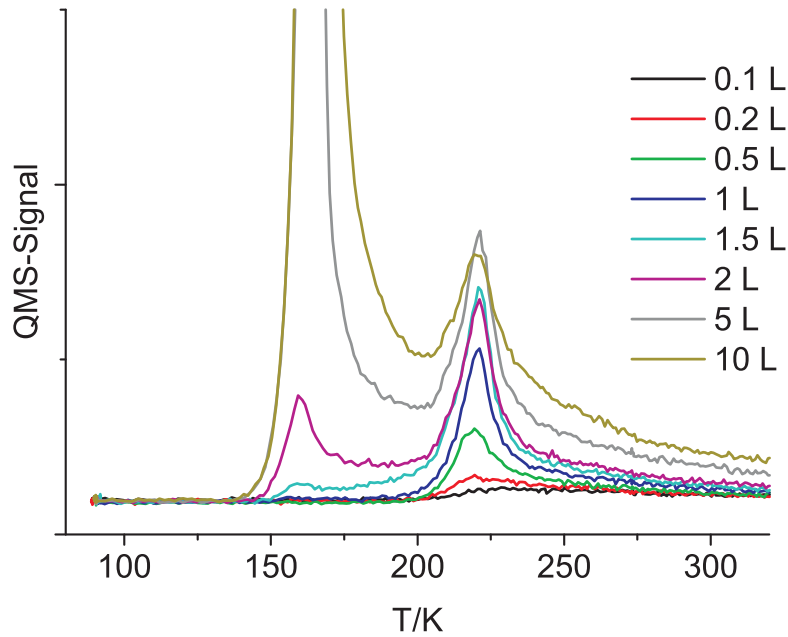


Abb. 4.9: TPD-Spektren verschiedener Dosierungen von Wasser auf 4 ML  $MgO/Ag(001)$

Das ist auf die stärkere Bindung bzw. die Dissoziation von  $H_2O$  auf Defekten zurückzuführen. Aufgrund der Abwesenheit von  $H_2O$ -Desorption in diesem Bereich kann davon ausgegangen werden, dass die Oberfläche von 20 ML  $MgO$  von guter Qualität ist und nur eine geringe Anzahl von strukturellen Defekten enthält. Der andere Aspekt betrifft den Temperaturbereich zwischen Multilagen- und Monolagendesorption. Wie schon in der Einführung zu diesem Kapitel erwähnt bildet Wasser auf einer glatten  $MgO(001)$ -Oberfläche eine geordnete Struktur aus, wobei aus Streuexperimenten ein Übergang von einer  $c(4 \times 2)$  in eine  $p(3 \times 2)$ -Struktur bei etwa 180 K beobachtet wurde. Mit diesem Übergang geht eine partielle Desorption von  $H_2O$  einher, die im TPD-Spektrum erkennbar ist. Bei den hier gezeigten Spektren läßt der Anstieg der  $H_2O$ -Desorption zwischen 160 K hin zur Monolagen-Desorption nach Dosierung von 2 L auf einen solchen Übergang schließen. Bei größeren Bedeckungen konnte jedoch kein deutlich erkennbares Desorptionsmaximum bei 180 K detektiert werden, was möglicherweise auf den großen  $H_2O$ -Hintergrunddruck zurückzuführen ist, der nach der Desorption der Multilage auftritt.

Zusätzlich zu den Untersuchungen auf relativ dicken (20 ML)  $MgO$ -Filmen wurde noch eine Serie von  $H_2O$ -TPD-Experimenten für einen dünnen  $MgO$ -Film durchgeführt, um etwaige Effekte der  $MgO$ -Schichtdicke auf die Adsorption von Wasser zu untersuchen. In Abbildung 4.9 sind die entsprechenden Ergebnisse für einen nominell 4 ML dünnen  $MgO$ -Film dargestellt. Es zeigt sich ein qualitativ sehr ähnliches Bild wie bei 20 ML  $MgO$  mit den gut getrennten Peaks der Monolagen- bzw. Multilagendesorption. Zu beachten

ist, dass der Monolagenpeak hier bei einer niedrigeren Dosierung Sättigungsverhalten aufweist und dementsprechend der Multilagenpeak anwächst. Zusätzlich erkennt man auf der Hochtemperaturseite der Monolagendesorption eine leicht erhöhte Basislinie, die aufgrund der Desorption von an Defekten gebundenem Wasser hervorgerufen wird. Diese Experimente zeigen, dass das Adsorptionsverhalten von Wasser auf der Oberfläche von verschiedenen dicken MgO-Filmen qualitativ ähnlich ist. Dünne Filme scheinen jedoch eine etwas erhöhte Dichte an Defekten aufzuweisen. Die nachfolgenden SFG-Experimente wurden deshalb mit 20 ML dicken MgO-Filmen durchgeführt.

### 4.3.2 SFG

Ergänzend wurden verschiedene Experimente mit SFG-Messungen von  $\text{H}_2\text{O}$  auf 20 ML  $\text{MgO}/\text{Ag}(001)$  durchgeführt.

#### Adsorptionsserie

Zur Adsorption von Wasser auf  $\text{MgO}(001)$  wurde zunächst eine Adsorptionsserie, wie schon oben für die saubere  $\text{Ag}(001)$ -Oberfläche beschrieben, durchgeführt.  $\text{H}_2\text{O}$  wurde dabei wieder bei 90 K adsorbiert und die Belegung schrittweise erhöht. Die für die einzelnen Dosierungen erhaltenen SFG-Spektren sind in Abb. 4.10 dargestellt.

Bei der niedrigsten Bedeckung sind zwei Resonanzen zu erkennen,  $3679\text{ cm}^{-1}$  und  $3504\text{ cm}^{-1}$ , wobei erstere wieder der Schwingung von freien OH-Gruppen zugeordnet werden kann. Diese ist im Vergleich zur Wasseradsorption auf  $\text{Ag}(001)$  um ca.  $10\text{ cm}^{-1}$  zu niedrigeren Energien verschoben. Die Resonanz bei  $3504\text{ cm}^{-1}$  befindet sich im Bereich der verbrückten OH-Gruppen, ist jedoch im Gegensatz zu den Beobachtungen auf  $\text{Ag}(001)$  in diesem Frequenzbereich sehr schmalbandig. In diesem Spektrum ist weiterhin eine von der auf  $\text{Ag}(001)$  erhaltenene abweichende Linienform zu erkennen. Diese ist für das System  $\text{MgO}/\text{Ag}(001)$  im Vergleich zu  $\text{Ag}(001)$  um  $90^\circ$  phasenverschoben und lässt sich durch die veränderten Grenzflächeneigenschaften des Substrats erklären.

Bei Erhöhung der Bedeckung steigen die Amplituden der beiden Resonanzen an und ein weiteres, schmalbandiges Signal bei  $3549\text{ cm}^{-1}$  erscheint. Ab einer Dosierung von 3 L treten auch unterhalb von  $3500\text{ cm}^{-1}$  Resonanzen mit geringer Amplitude auf, die bei der Maximalbelegung von 20 L deutlich erkennbar sind. Diese Signale sind charakteristisch für die Eis-Multilage und zeigen, abgesehen von der Phasenverschiebung, gleiches Verhalten wie bei der  $\text{H}_2\text{O}$ -Adsorption auf  $\text{Ag}(001)$ . Die beiden schmalen Signale bei  $3504\text{ cm}^{-1}$  und  $3549\text{ cm}^{-1}$  konnten auf  $\text{Ag}(001)$  nicht detektiert werden und stammen daher von Wassermolekülen, die wahrscheinlich auf der MgO-Oberfläche adsorbiert sind.

In Abbildung 4.12 ist der Frequenzbereich der freien OH-Schwingung für  $\text{Ag}(001)$  und  $\text{MgO}/\text{Ag}(001)$  im Detail dargestellt.

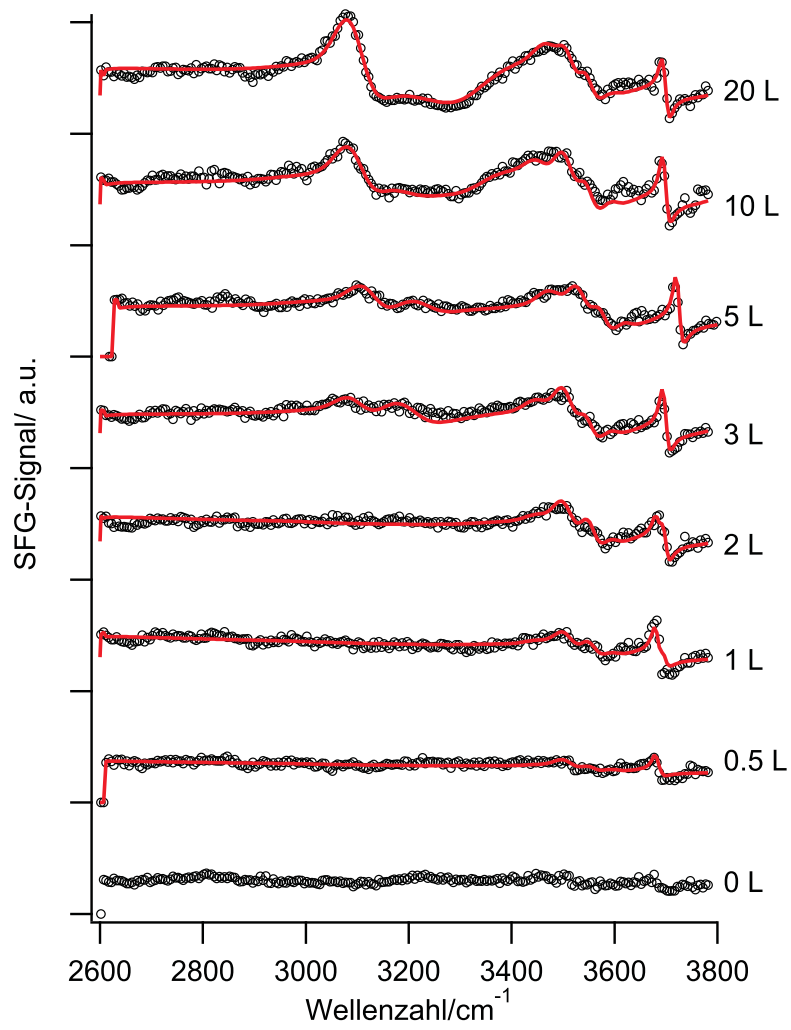


Abb. 4.10: SFG-Spektren und Fits von Wasser auf 20 ML  $MgO/Ag(001)$

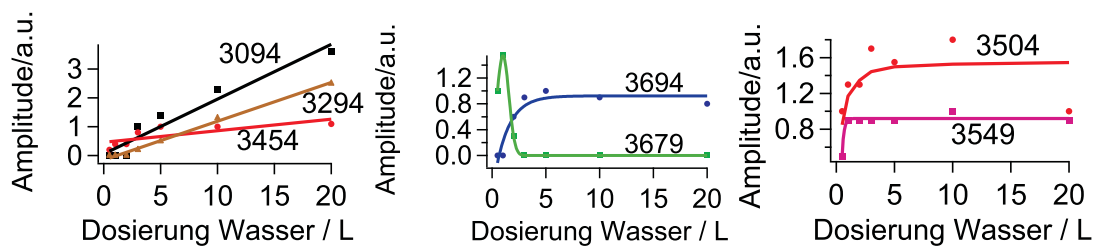


Abb. 4.11: Amplituden der Peaks

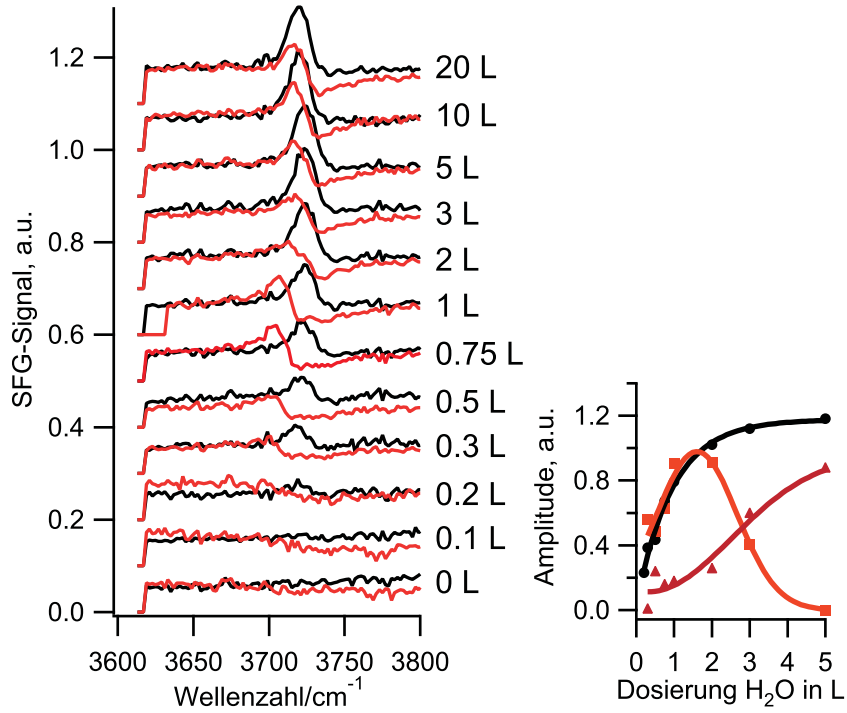


Abb. 4.12: SFG-Serie von  $\text{H}_2\text{O}$  auf  $\text{Ag}(001)$  (schwarz) und 20 ML  $\text{MgO}/\text{Ag}(001)$  (rot) bei 90 K und zugehörige Amplituden

Hier ist deutlich erkennbar, dass die bei kleinen Bedeckungen auftretende Resonanz bei  $3680\text{ cm}^{-1}$  mit zunehmender  $\text{H}_2\text{O}$ -Dosierung allmählich verschwindet und durch ein neues Signal bei  $3694\text{ cm}^{-1}$  ersetzt wird. Dieser Übergang erfolgt bei Bedeckungen, bei denen in Abb. 4.10 auch die charakteristischen Multilagen-Signale auftreten. Im Vergleich dazu tritt auf der  $\text{Ag}(001)$ -Oberfläche unabhängig von der  $\text{H}_2\text{O}$ -Bedeckung ausschließlich das höherfrequente Signal auf. Auf der  $\text{MgO}(001)$ -Oberfläche stammt daher die höherfrequente Resonanz im Bereich der freien OH-Gruppen aus der Eis-Multilage, während die bei geringeren Bedeckungen vorhandene niederfrequente Resonanz auf die Anwesenheit der  $\text{MgO}$ -Oberfläche zurückgeführt werden kann.

Für die in Abb. 4.10 dargestellten Spektren wurden wieder Spektrensimulationen durchgeführt. Die Parameter der Resonanzen der Eis-Multilage wurden aus den entsprechenden Messungen an  $\text{Ag}(001)$  übernommen. Es zeigte sich, dass nur geringfügige Modifikationen der Resonanzpositionen und Halbwertsbreiten nötig waren, um auch hier eine gute Anpassung zu erreichen. Zusätzlich zu den charakteristischen Multilagen-Signalen wurden noch drei weitere Resonanzen bei  $3504\text{ cm}^{-1}$ ,  $3549\text{ cm}^{-1}$ , und  $3680\text{ cm}^{-1}$  für die Anpassung verwendet. Die Parameter aller Signale sind in Tabelle 4.2 zusammengefasst und die Bedeckungsabhängigkeit der Amplituden in Abb. 4.11 dargestellt. Bei niedrigen  $\text{H}_2\text{O}$ -Bedeckungen wächst zunächst das Signal bei  $3680\text{ cm}^{-1}$  an, wird aber schrittweise durch das Multilagensignal bei  $3694\text{ cm}^{-1}$  ersetzt (Abb. 4.11).

$H_2O$ in L	0.5	1	2	3	5	10	20
NR-Amp	0.1	0.15	0.3	0.3	0.29	0.32	0.32
NR-Phase	2.63	2.63	2.63	2.63	2.63	2.63	2.63
Width	5	5	5	5	5	5	5
Amp1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.3	0.3	0.3
Pos1	3004	3004	3004	3004	3004	3004	3004
Width1	130	130	130	130	130	130	130
Amp2	0	0	0	1	1.4	2.3	3.6
Pos2	3094	3094	3094	3094	3094	3094	3094
Width2	60	60	60	60	60	60	60
Amp3	0	0	0	1.6	1.2	0.8	0.2
Pos3	3194	3194	3194	3194	3194	3194	3194
Width3	80	80	80	80	80	80	80
Amp4	0	0	0	0.2	0.5	-1	-2.5
Pos4	3294	3294	3294	3294	3294	3333	3314
Width4	110	110	110	110	110	110	110
Amp5	0.2	0.2	0.2	0.4	0.4	1	-0.5
Pos5	3389	3389	3389	3389	3389	3389	3374
Width5	100	100	100	100	100	100	100
Amp6	0.2	0.4	0.4	0.8	1	1	1.1
Pos6	3454	3454	3454	3454	3454	3454	3473
Width6	50	50	50	50	50	50	50
Amp7	1	1.3	1.3	1.7	1.6	1.8	1
Pos7	3504	3504	3504	3504	3504	3504	3507
Width7	40	40	40	40	40	40	32
Amp8	0.5	0.9	0.9	0.9	0.9	1	0.9
Pos8	3549	3549	3549	3549	3549	3549	3549
Width8	30	30	30	30	30	30	30
Amp9	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.1
Pos9	3594	3594	3594	3594	3594	3594	3594
Width9	30	30	30	30	30	30	30
Amp10	1	1.55	0.3				
Pos10	3680	3680	3679				
Width10	12	12	12				
Phase10	-0.84	-0.84	-0.27				
Amp11			0.6	0.9	1	0.9	0.8
Pos11			3694	3694	3694	3694	3694
Width11			12	12	12	12	12
Phase11			-0.53	-0.44	-0.44	-0.44	-0.64

Tabelle 4.2: Werte der Fits für  $H_2O$  auf  $MgO/Ag(001)$ , Erklärung siehe Tabelle 4.1, die Phase beträgt 0 soweit nicht anders angegeben.

Letzteres zeigt ab einer Dosierung von 3 L Sättigungsverhalten, ähnlich wie bei der  $\text{H}_2\text{O}$ -Adsorption auf  $\text{Ag}(001)$ .

Die Amplituden der beiden im verbrückten OH-Bereich liegenden für  $\text{MgO}$  spezifischen Signale ( $3549\text{ cm}^{-1}$  und  $3504\text{ cm}^{-1}$ , Abb. 4.11b) wachsen ebenfalls mit der Bedeckung und erreichen nach 3 L einen Maximalwert, der sich bei weiterer Erhöhung der Bedeckung nicht mehr ändert. Wie schon im Fall von  $\text{Ag}(001)$  wachsen die für die Eis-Multilage charakteristischen Signale im hier betrachteten Bedeckungsbereich kontinuierlich (Abb. 4.11c). Die Resonanzen bei  $3680\text{ cm}^{-1}$ ,  $3549\text{ cm}^{-1}$  und  $3504\text{ cm}^{-1}$  sind nur auf  $\text{MgO}(001)$  detektierbar und können daher eindeutig auf die  $\text{H}_2\text{O}$ -Monolage auf der  $\text{MgO}(001)$ -Oberfläche zurückgeführt werden.

Obwohl die Struktur der  $\text{H}_2\text{O}$ -Monolage auf  $\text{MgO}(001)$  experimentell mit Beugungsmethoden eingehend beschrieben wurde und Übereinstimmung herrscht, dass im Monolagen-Bereich je nach Bedingungen eine  $c(4\times 2)$  bzw.  $p(3\times 2)$  Überstruktur vorliegen kann, gibt es bezüglich der für diese Strukturen zu erwartenden Schwingungsspektren noch keine eindeutigen Zuordnungen. In den polarisationsabhängigen Infrarot-Experimenten auf  $\text{MgO}(001)$ -Einkristallen von Heidberg et al. [98] wurde ein breites Absorptionssignal im Bereich der verbrückten OH-Gruppen, das im Temperaturbereich 150 -180 K bei  $\text{H}_2\text{O}$ -Hintergrunddruck vorliegt, der  $c(4\times 2)$  Monolage zugeordnet. Bei Erhöhung der Temperatur über 180 K vereinfacht sich das Spektrum zu drei sehr schmalen Absorptionssignalen, die isolierten  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekülen auf der  $\text{MgO}$ -Oberfläche zugeschrieben wurden. In vergleichbaren Experimenten auf  $\text{MgO}$ -Filmen wurden ähnliche Schwingungsspektren wie für  $\text{MgO}$ -Einkristalle beobachtet [136]. Eine Zuordnung der einzelnen Schwingungsbanden wäre aufgrund der mittlerweile verfügbaren theoretischen Berechnungen zu diesem System leicht zu erhalten. Für die  $p(3\times 2)$ -Struktur in Abb. 4.1 geben Finocchi et al. Schwingungsfrequenzen von  $3520$ ,  $3565$ , und  $3700\text{ cm}^{-1}$  an, die sehr gut mit den in dieser Arbeit erhaltenen experimentellen Daten übereinstimmen [137]. Jedoch fehlt dazu die Zuordnung zu den einzelnen Moden. Vom experimentellen Standpunkt kann die in Abb. 4.10 vorgestellte Adsorptionsserie gut mit den MIES/UPS-Studien von Goodman et al. verglichen werden, die unter vergleichbaren experimentellen Bedingungen durchgeführt wurden [135]. In dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass bei Adsorption im Bedeckungsbereich  $< 1\text{ ML}$   $\text{H}_2\text{O}$  neben molekularem  $\text{H}_2\text{O}$  auch dissoziiertes  $\text{H}_2\text{O}$  vorliegt, was im Einklang mit der aus theoretischen Untersuchungen erhaltenen partiellen Dissoziation von  $\text{H}_2\text{O}$  in der  $p(3\times 2)$ -Monolage übereinstimmt, wobei ein Wasserstoffatom an ein Oberflächensauerstoffion gebunden ist ( $\text{O}_s\text{H}$ ), und die verbleibende OH-Gruppe eine sogenannte freie OH-Gruppe ( $\text{O}_f\text{H}$ ) ist. Da in dieser Überstruktur die nicht-dissoziierten Wassermoleküle flach auf der  $\text{MgO}$ -Oberfläche adsorbiert sind, tragen nur jene OH-Gruppen, die von dissoziierten  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekülen stammen aufgrund der für dünne  $\text{MgO}$ -Filme geltenden Oberflächenauswahlregel zum IR- bzw. SFG-Signal bei.



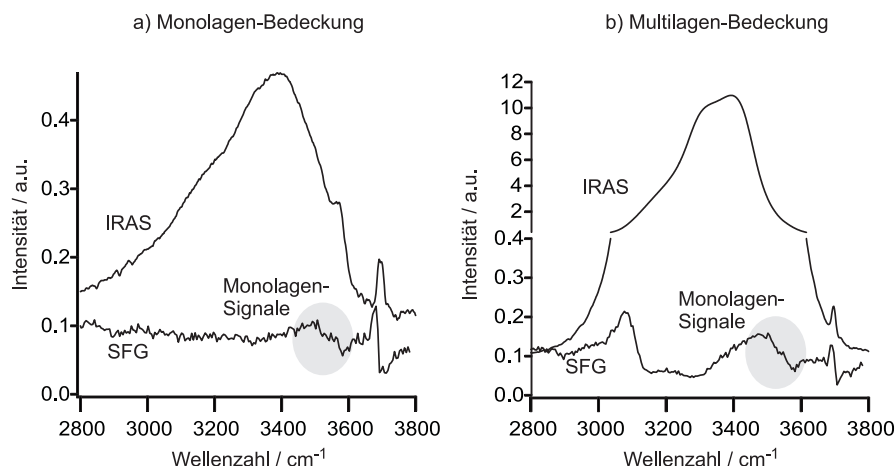


Abb. 4.13: Vergleich zwischen SFG- und IR-Spektren für Monolagen- und Multilagen-spektren. IR-Daten zur Verfügung gestellt von E. Carrasco-Burgos

Eine Zuordnung der schmalbandigen SFG-Signale zu den  $\text{O}_s\text{H}$ - bzw.  $\text{O}_f\text{H}$ -Gruppen ist daher sehr wahrscheinlich. Mehr Aufschluß über die Zuordnung der Banden werden die im Anschluss dargestellten SFG-Ergebnisse zur Desorption von  $\text{H}_2\text{O}$  geben.

An dieser Stelle sei noch der Umstand herausgestellt, dass es mit Hilfe der SFG-Spektroskopie möglich ist im speziellen Fall der Adsorption von  $\text{H}_2\text{O}$  auf  $\text{MgO}(001)$  die für die Monolagenschicht charakteristischen Schwingungssignale selbst bei Anwesenheit einer darüberliegenden, dicken Eisschicht zu detektieren. Dies erkennt man deutlich in Abb. 4.10, wo nach einer Dosierung von 20 L  $\text{H}_2\text{O}$  die schmalbandigen Signale bei  $3560$  und  $3510\text{ cm}^{-1}$  spektral noch sehr klar aufgelöst sind. Hier zeigt sich ein klarer Vorteil der SFG-Spektroskopie mit ihren speziellen Auswahlregeln gegenüber der Infrarot-Spektroskopie.

In Abb. 4.13 ist ein Vergleich der beiden Methoden für  $\text{H}_2\text{O}$ -Bedeckungen im Monolagen- bzw. Multilagen-Bereich nach Adsorption bei 90 K dargestellt (Die IRAS-Spektren wurden von Dr. Esther Carrasco erstellt). Man erkennt, dass im IRAS-Spektrum bereits bei Monolagenbedeckung (Abb. 4.13) die Signalintensität im Bereich verbrückter OH-Gruppen sehr groß ist und die Bande bei  $3560\text{ cm}^{-1}$  nur mehr als Schulter auf der breiten Absorption, und jene bei  $3510\text{ cm}^{-1}$  überhaupt nicht mehr detektierbar ist, wohingegen im SFG-Spektrum ausschließlich die charakteristischen Monolagen-Signale detektiert werden. Bei großen  $\text{H}_2\text{O}$ -Bedeckungen (Abb. 4.13) wird mit IRAS ausschließlich das von den Eis-Multilagen stammende Schwingungsspektrum erhalten, während im SFG-Spektrum der Beitrag der Multilagen vergleichsweise klein ist und die Monolagensignale nicht überdeckt.

Die Möglichkeit, mit Hilfe der SFG-Spektroskopie verborgene Grenzflächen (buried interfaces) zu untersuchen ist schon seit längerem bekannt, konnte aber hier erstmals für

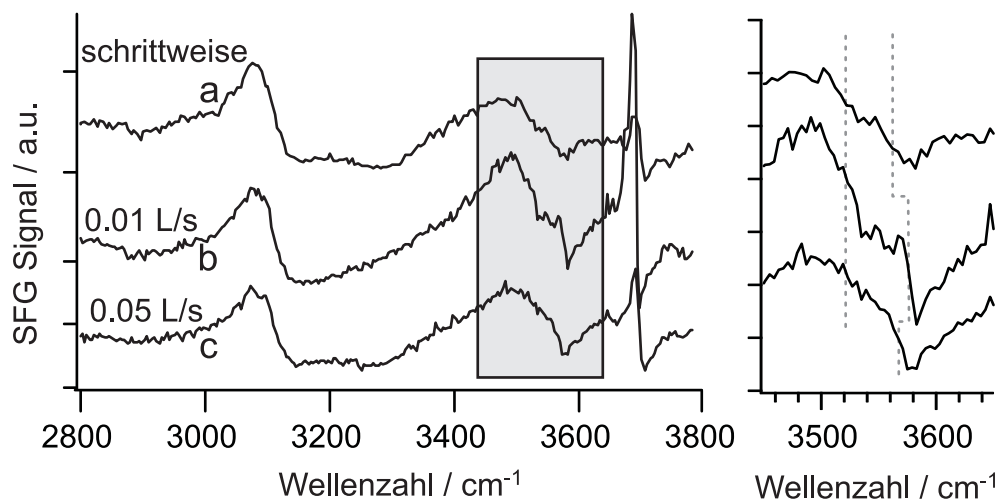


Abb. 4.14: Vergleich von SFG-Spektren von 20 ML  $\text{H}_2\text{O}$  die mit verschiedenen Raten auf 20 ML  $\text{MgO}/\text{Ag}(001)$  gewachsen wurden

ein System Oberfläche/Eis gezeigt werden. Frühere SFG-Messungen zur Adsorption von Wasser bei tiefen Temperaturen wurden ausschließlich auf Metall-Einkristalloberflächen durchgeführt. Obwohl für viele Metalloberflächen eine gesonderte Monolagen-Adsorption von  $\text{H}_2\text{O}$  beschrieben wird, konnte bis jetzt über kein Monolagen-spezifisches SFG-Signal berichtet werden. Dies hängt vermutlich mit der strukturellen Anordnung der Wassermoleküle in diesen Schichten zusammen.

Mit Hilfe der SFG-Spektroskopie sollte es daher möglich sein bei geeigneter Wahl der experimentellen Bedingungen am System  $\text{MgO}(001)/\text{H}_2\text{O}$  die Wechselwirkungen zwischen Mono- und Multilage zu untersuchen. Entsprechende Ergebnisse werden weiter unten vorgestellt. Darüber hinaus kann der Einfluß der Adsorptionsbedingungen auf die Eigenschaften der Monolagenschicht untersucht werden, was im folgenden Abschnitt behandelt wird.

### Abhängigkeit von der Art der $\text{H}_2\text{O}$ -Dosierung

Zur Untersuchung des Einflusses der Adsorptionsbedingungen auf die Schwingungssignale der  $\text{H}_2\text{O}$ -Monolage auf  $\text{MgO}$  wurden neben der schon bei der Adsorptionsserie vorgestellten schrittweisen Adsorption zwei weitere Experimente unter unterschiedlichen Wachstumsbedingungen durchgeführt. Die resultierenden SFG-Spektren sind in Abb. 4.14 dargestellt.

Abb. 4.14a zeigt das schon bekannte Spektrum nach schrittweiser Adsorption von 20 L  $\text{H}_2\text{O}$ . Die Spektren b) und c) wurden nach kontinuierlicher Adsorption von 20 L  $\text{H}_2\text{O}$  bei einem Hintergrunddruck von  $1.3 \times 10^{-8}$  mbar (0.01 L/s, Abb. 4.14b) bzw.  $6.5 \times 10^{-8}$  mbar (0.05 L/s, Abb. 4.14c) erhalten. Da im Bereich der freien OH-Gruppen

ausschließlich das Signal der Eis-Multilage detektiert wird, soll hier nur auf Veränderungen der beiden Monolagensignale bei  $3515\text{ cm}^{-1}$  und  $3560\text{ cm}^{-1}$  eingegangen werden. Eine detailliertere Darstellung dieses spektralen Bereichs ist in Abb. 4.14 rechts gezeigt. Sowohl nach der schrittweisen als auch nach der langsamen kontinuierlichen Adsorption sind beide Monolagen-Signale klar spektral getrennt, wobei nach der langsamen kontinuierlichen Dosierung die Halbwertsbreiten beider Signale deutlich geringer sind als im ersten Fall. Bei höherer Dosierate (Abb. 4.14c) erkennt man das Signal bei  $3560\text{ cm}^{-1}$  noch immer relativ gut, der Bereich um  $3515\text{ cm}^{-1}$  ist jedoch stark verbreitert und das dort zu erwartende Monolagensignal nicht klar erkennbar. Die aus den Spektren erhaltene Information ist im Einklang mit den Erwartungen für die unterschiedlichen Wachstumsbedingungen. Bei schrittweiser bzw. langsamer Dosierung des Wassers kann sich auf der Oberfläche eine geordnete, langreichweitige Monolagenstruktur ausbilden, wodurch Signale mit einer geringen Halbwertsbreite detektiert werden. Die schnellere Dosierung führt zu kinetisch getrapten, ungeordneteren Strukturen (Molekülclustern) wodurch eine größere Halbwertsbreite resultiert.

### Desorptionsserie

Als Ausgangspunkt für die Desorptionsserie wurde ein 20 ML dicker  $MgO$ -Film verwendet, auf den 20 L  $H_2O$  bei einem Hintergrunddruck von  $6.5 \times 10^{-8}$  mbar bei 90 K adsorbiert wurden (Abb. 4.15a). Die Film wurde dann schrittweise immer höher geheizt, wobei die Spektren bei den jeweiligen, in Abb. 4.15 eingetragenen Temperaturen aufgenommen wurden. Wie schon anhand der Abb. 4.11c erläutert, enthält das Spektrum nach Adsorption von  $H_2O$  bei 90 K neben den Signalen der Eis-Multilage zwei weitere Resonanzen, eine relativ schmale bei  $3560\text{ cm}^{-1}$  und eine verbreiterte bei  $3510\text{ cm}^{-1}$ , die der  $H_2O$ -Monolage zugeschrieben werden können. Die Heizschritte auf 130-140 K bewirken eine Abnahme der Multilagen-Signale, die entweder durch partielle Desorption, oder aber durch die Umwandlung von amorphem in kristallines Eis hervorgerufen werden kann. Die Intensität der Monolagen-Signale bleibt annähernd konstant, es ist jedoch eine deutliche Verbreiterung und eine leichte Rotverschiebung des Signals bei  $3560\text{ cm}^{-1}$  zu erkennen was dazu führt, dass in den bei 130-140 K aufgenommenen Spektren die Monolagen-Signale nicht mehr getrennt aufgelöst werden können und als eine einzige breite Resonanz erscheinen. Die Desorption der Multilage beginnt bei 145 K. Da die Temperatur konstant gehalten wurde, desorbiert hier ein Großteil der Multilage, wodurch bei dem dieser Temperatur entsprechenden Spektrum keine Multilagen-Signale mehr erkennbar sind. Eine deutliche Veränderung tritt parallel zur Desorption der Multilage auch im Bereich zwischen  $3500$  und  $3600\text{ cm}^{-1}$  auf.

Die bei tieferer Temperatur sehr stark verbreiterten und nicht getrennt aufgelösten Signale bei  $3510$  und  $3560\text{ cm}^{-1}$  sind nun wieder eindeutig unterscheidbar, wobei das

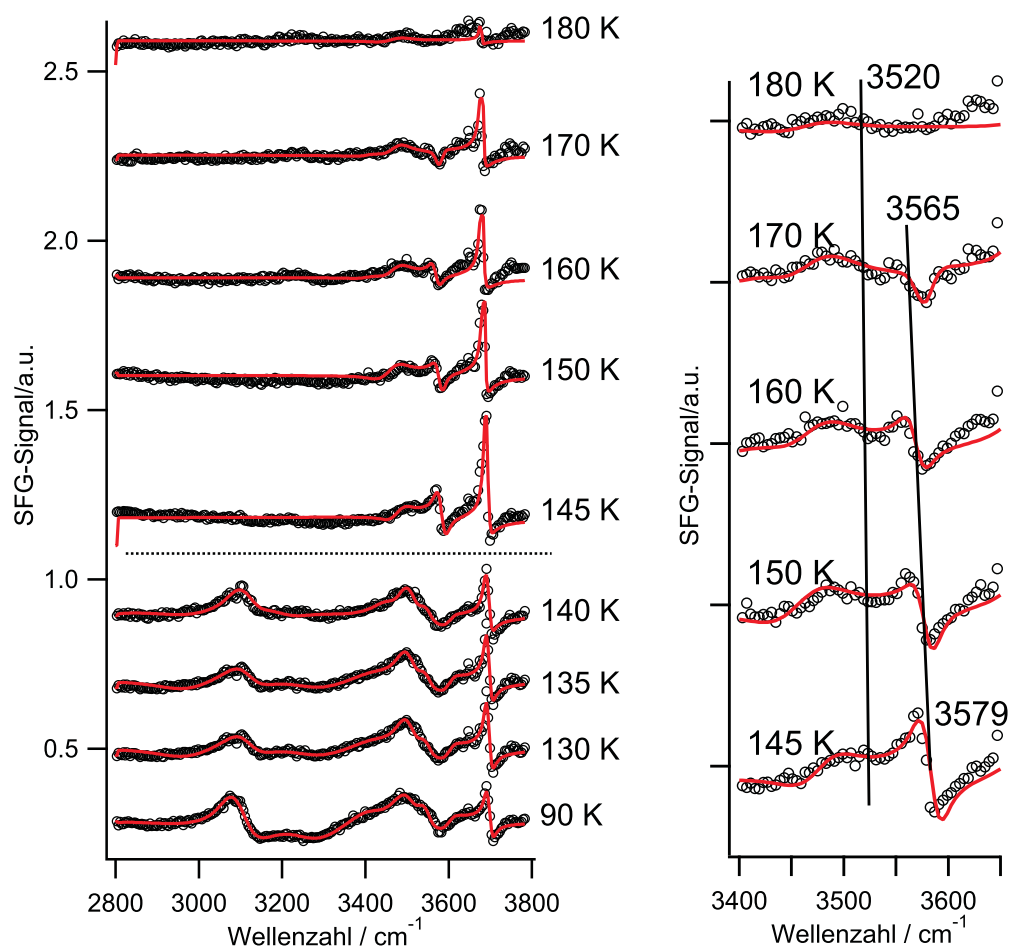


Abb. 4.15: SFG-Desorptionsserie von Wasser auf 20 ML  $\text{MgO}/\text{Ag}(001)$

höherfrequente der beiden bei 145 K das dominierende Signal und im Vergleich zum Ausgangsspektrum bei 90 K zu höherer Wellenzahl verschoben ist. Die Verbreiterung der Monolagensignale nach dem anfänglichen Heizen auf 130-140 K ist ein Indiz dafür, dass, obwohl die Multilage noch nicht vollständig desorbiert ist, bereits Veränderungen in der Monolage stattfinden. Es ist vorstellbar, dass die Zufuhr von thermischer Energie zu einer erhöhten Mobilität bzw. Restrukturierung von zuvor bei tiefer Temperatur eingefrorenen Adsorptionsstrukturen in der Monolage führt.

Bei einer weiteren Temperaturerhöhung auf 150 K verschiebt sich die Frequenz des freien OH von  $3692\text{ cm}^{-1}$  auf  $3680\text{ cm}^{-1}$ . Dies ist ein Beleg dafür, dass bei dieser Temperatur die gesamte Multilage desorbiert ist. Die drei verbleibenden Signale bei  $3680\text{ cm}^{-1}$ ,  $3560\text{ cm}^{-1}$  und  $3510\text{ cm}^{-1}$  lassen sich nun eindeutig den OH-Schwingungen in der geordneten Wasser-Monolage auf  $MgO(001)$  zuordnen. Temperaturerhöhung bis 180 K bewirkt eine geringe Verschiebung aller Resonanzen zu kleineren Wellenzahlen und eine durch partielle Desorption von  $H_2O$ -Molekülen verursachte Verringerung der Intensität. Bei Temperaturen größer als 185 K konnten keine Signale mehr detektiert werden.

In Abbildung 4.15b ist der Bereich der beiden Monolagensignale für Desorptionstemperaturen zwischen 145 und 180 K im Detail dargestellt. Man erkennt, dass die Abnahme der Signalintensität nicht für beide Signale gleichermaßen erfolgt. Während das höherfrequente Signal in diesem Temperaturbereich kontinuierlich an Intensität verliert und bei 180 K komplett verschwunden ist, ist jene des niederfrequenten Signals bis 170 K annähernd konstant und wird erst nach dem Heizen auf 180 K kleiner. Dieses Verhalten kann mit den bekannten TPD-Ergebnissen zu  $H_2O$  auf  $MgO(001)$  verglichen werden. Der Umstand, dass bei Temperaturen  $>185\text{ K}$  keine SFG-Signale mehr detektiert werden können hängt damit zusammen, dass ab dieser Temperatur die Monolage beginnt zu desorbieren. Wie eingangs schon erwähnt, beobachtet man zwischen Multilagen- und Monolagendesorption eine partielle Desorption von Wasser, die der Umwandlung von der  $c(4\times 2)$  in die  $p(3\times 2)$  Struktur zugeschrieben wird. Obwohl in der hier beschriebenen Arbeit kein eindeutiges Desorptionssignal in diesem Bereich festgestellt werden konnte, deutet die erhöhte Basislinie zwischen 160 und 200 K im TPD-Spektrum in Abb. 4.8 darauf hin, dass sich die Bedeckung der Oberfläche bis hin zur Monolagendesorption kontinuierlich verringert. Dies ist im Einklang mit der Beobachtung, dass das SFG-Signal bei  $3560\text{ cm}^{-1}$  im Temperaturintervall 150-180 K stetig an Intensität verliert.

Es stellt sich nun die Frage, zu welchen Strukturen die detektierten SFG-Signale zugeordnet werden können. In diesem Zusammenhang wurden in der Gruppe von Prof. Sauer (HU Berlin) Berechnungen zur Stabilität von verschiedenen  $H_2O$ -Überstrukturen auf  $MgO(001)$  und deren Schwingungsspektren durchgeführt (zum Zeitpunkt der Ver-

fassung dieser Dissertation noch nicht veröffentlicht). Es zeigt sich, dass die Resonanzpositionen der Signale mit keiner der zu erwartenden stabilen  $c(4\times 2)$ -Strukturen in Einklang gebracht werden können. Für die energetisch stabilste  $p(3\times 2)$ -Struktur, die jener in [105] (Abb. 4.1, Einleitung) entspricht, findet man zwei Schwingungen aufgrund der dissoziierten  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküle: im verbrückten OH-Bereich jene des ( $\text{O}_s\text{H}$ ), welches mit undissoziierten  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekülen über Wasserstoffbrücken in Wechselwirkung steht, und im Bereich der freien OH-Gruppen die Schwingung des ( $\text{O}_f\text{H}$ ). Die in dieser Struktur vorhandenen undissoziierten  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküle sind parallel zur Oberfläche ausgerichtet und daher unter den gegebenen Bedingungen infrarot-inaktiv. Aus der Kombination der theoretischen Berechnungen mit den erhaltenen experimentellen Daten kann folgende Zuordnung der SFG-Signale der  $\text{H}_2\text{O}$ -Monolage getroffen werden: Die Resonanz bei  $3680\text{ cm}^{-1}$  entspricht der Schwingung der freien OH-Gruppe ( $\text{O}_f\text{H}$ ) der  $p(3\times 2)$ -Struktur und jene bei  $3510\text{ cm}^{-1}$  der entsprechenden ( $\text{O}_s\text{H}$ )-Gruppe. Die  $p(3\times 2)$ -Struktur ist unter den gewählten Bedingungen die stabilste Konfiguration und bleibt bis zur Desorption der Monolage bestehen. Es wäre naheliegend, das zweite im verbrückten OH-Bereich bei  $3560\text{ cm}^{-1}$  liegende SFG-Signal der  $c(4\times 2)$ -Struktur zuzuordnen. Da aber keine Übereinstimmung mit dem theoretisch berechneten Modell herrscht ist es wahrscheinlicher, dass es sich hierbei um Schwingungen von Wassermolekülen handelt, die in nicht-geordneten Strukturen auf der  $\text{MgO}(001)$ -Oberfläche auftreten. Aufgrund der Lage der Schwingungsresonanz ist die Zuordnung zu der asymmetrischen Streckschwingung von  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekülen gerechtfertigt. Der Umstand, dass sich die SFG-Signale bei der Adsorption bei 90 K als auch bei höherer Temperatur nach Desorption einer vorher präparierten Eis-Multilage nicht wesentlich voneinander unterscheiden zeigt, dass die bei diesen gewählten Bedingungen vorhandenen Adsorptionsstrukturen grundsätzlich identisch sind und durch das Heizen nur geringfügige strukturelle Modifikationen hervorgerufen werden. Dieser Befund ist im Widerspruch zur bisher akzeptierten Meinung, dass bei Adsorption von  $\text{H}_2\text{O}$  auf  $\text{MgO}(001)$  bei tiefen Temperaturen zuerst eine  $c(4\times 2)$ -Struktur gebildet wird und diese sich bei höheren Temperaturen in eine  $p(3\times 2)$ -Struktur umwandelt.

Um einen besseren Vergleich zu den IR-Messungen an  $\text{MgO}$ -Einkristallen zu erhalten, wurden  $\text{H}_2\text{O}$ -Adsorptionsmessungen bei erhöhter Temperatur (190 K) und  $\text{H}_2\text{O}$ -Hintergrunddruck ( $1\times 10^{-8}$  mbar) durchgeführt (Abb. 4.16).

Zum Vergleich dazu ist noch einmal das Spektrum nach Desorption bei 180 K dargestellt. In letzterem sind die beiden Signale bei  $3680$  und  $3510\text{ cm}^{-1}$  enthalten, die den Schwingungen der  $\text{O}_s\text{H}$  und  $\text{O}_f\text{H}$ -Gruppen in der  $p(3\times 2)$  zugeordnet wurde. Unter  $\text{H}_2\text{O}$ -Hintergrunddruck wird zusätzlich noch ein kleines Signal bei  $3560\text{ cm}^{-1}$  detektiert, das aufgrund der hier präsentierten Ergebnisse von  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekülen in ungeordneten Adsorbatstrukturen stammt. Unter ähnlichen Bedingungen detektierten Heidberg et

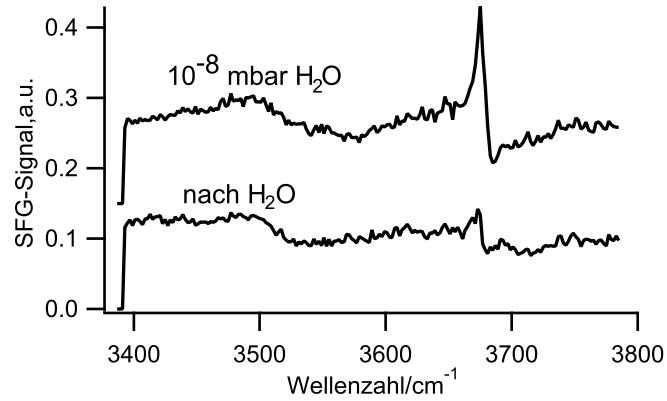


Abb. 4.16: SFG-Spektren von H<sub>2</sub>O auf 20 ML MgO/Ag(001) mit und ohne Hintergrunddruck bei 190 K

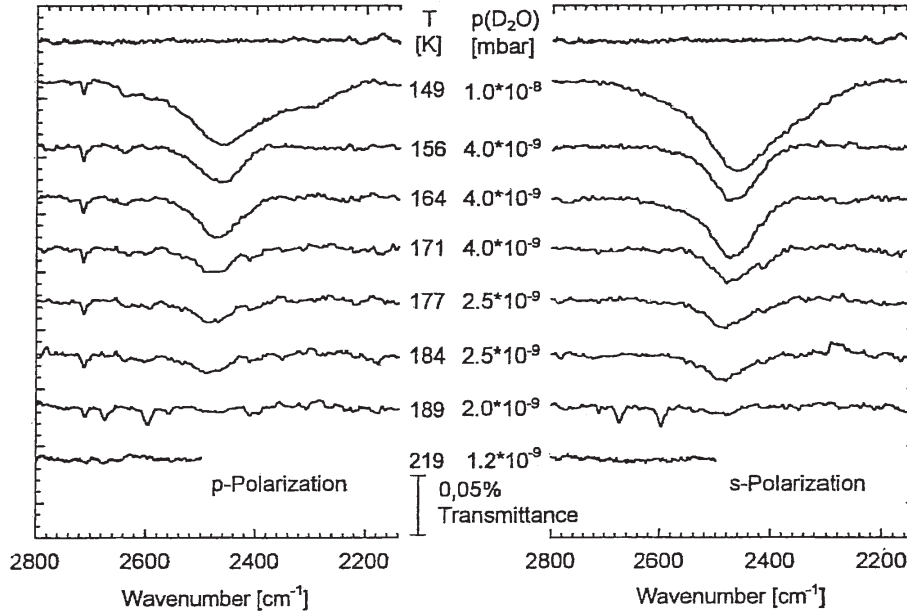
al. [98] drei schmale Banden bei 3680, 3636 und 3520 cm<sup>-1</sup>, welche den Schwingungen von isolierten H<sub>2</sub>O-Molekülen auf der MgO(001)-Fläche bzw. an Defekten zugeordnet wurden [98] (Abb. 4.17).

Übereinstimmung zwischen den Einkristalldaten und den hier erhaltenen Ergebnissen besteht bezüglich der beiden Signale bei 3680 und 3510 cm<sup>-1</sup>. Das auf den Einkristallen auftretende Signal bei 3636 cm<sup>-1</sup> konnte auf den dünnen Filmen nicht detektiert werden was unter anderem aufgrund des zur Oberflächennormalen geneigten Übergangsdipolmoments erklärt werden kann. Andererseits ist das Signal bei 3560 cm<sup>-1</sup> auf den Einkristallen nur bei Temperaturen <180 K zu sehen, wo außerdem ein breites Signal im verbrückten OH-Bereich erkennbar ist und dessen Auftreten mit dem Vorhandensein einer H<sub>2</sub>O-Monolage (allerdings einer c(4×2)-Struktur) erklärt wurde.

Der Vergleich mit den Einkristallergebnissen zeigt also eine prinzipielle Übereinstimmung in den erhaltenen Schwingungsspektren der Wasser-Monolage auf MgO. Aufgrund des Vergleichs mit den theoretischen Berechnungen muß allerdings die Interpretation in [98] in Frage gestellt und anstatt der c(4×2) eine p(3×2)-Überstruktur angenommen werden. Es sollte aber auch noch erwähnt werden, dass im vorliegenden Fall keine Bestätigung der H<sub>2</sub>O-Überstruktur durch LEED erhalten werden konnte, da unter dem Einfluß des Elektronenstrahls die Struktur zerstört wird. So bleibt allein der Vergleich mit den berechneten Daten, der allerdings sehr eindeutige Schlussfolgerungen zuläßt.

### Wechselwirkung der H<sub>2</sub>O-Monolage mit Multilagen-Eis

Das im vorigen Abschnitt beschriebene Desorptionsexperiment hat gezeigt, dass bei Temperaturen >150 K eine teilweise geordnete H<sub>2</sub>O-Überstruktur auf der MgO(001)-Oberfläche vorliegt. Eine interessante Frage in diesem Zusammenhang ist die der Wechselwirkung zwischen der H<sub>2</sub>O-Monolage und der darüber adsorbierten Eis-Multilage. Zu diesem Zweck wurde in einem folgenden Experiment als Ausgangspunkt eine MgO-

Abb. 4.17: Die experimentellen Daten von Heidberg et al., gemessen mit  $\text{D}_2\text{O}$  [98]

Oberfläche gewählt, auf die zuvor eine Eis-Multilage durch Adsorption von 20 L  $\text{H}_2\text{O}$  bei 90 K aufgebracht und in der Folge auf 160 K geheizt wurde, um eine Monolage  $\text{H}_2\text{O}$  auf  $\text{MgO}(001)$  zu erzeugen. Das daraufhin erhaltene SFG-Spektrum ist in Abb. 4.18 dargestellt. Es enthält die schon bekannten OH-Schwingungen bei 3680, 3560 und 3510  $\text{cm}^{-1}$ . Anschließend wurde bei 90 K wieder 20 L  $\text{H}_2\text{O}$  dosiert (Abb. 4.18b). Spektrale Veränderungen der Monolagen-Signale nach dem Aufbringen der Multilagen-Eisschicht können nun auf Wechselwirkungen der Monolage mit der Multilage zurückgeführt werden. Wie schon bei der Adsorptionsserie (Abb. 4.10) wird das anfangs bei 3680  $\text{cm}^{-1}$  detektierte Signal der freien OH-Gruppen durch ein um 20  $\text{cm}^{-1}$  rotverschobenes Signal ersetzt, welches den freien OH-Gruppen in der Eisschicht zugeordnet werden kann. Das Verschwinden des für die  $\text{H}_2\text{O}$ -Monolage charakteristischen Signals ist daher ein eindeutiges Merkmal für die Wechselwirkung dieser Gruppen mit Wassermolekülen der 2. Lage. Die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen führt zu einer Frequenzverschiebung in den Bereich  $<3500 \text{ cm}^{-1}$ . Eine Interpretation für das  $\text{O}_\text{s}\text{H}$ -Signal bei 3510  $\text{cm}^{-1}$  ist weniger eindeutig, da im Bereich bis 3500  $\text{cm}^{-1}$  im Spektrum b bereits Beiträge der Eis-Multilage deutlich hervortreten. Eine genauere Betrachtung des Spektrums läßt jedoch den Schluss zu, dass das Signal bei 3510  $\text{cm}^{-1}$  auch nach der Multilagen-Adsorption, wenn auch etwas verbreitert, vorhanden ist. Die Wechselwirkung dieser Oberflächengruppen mit Wasser-Molekülen der 2. Lage ist deshalb sehr gering, was auch in Anbetracht der Tatsache, dass diese Gruppen bereits mit benachbarten  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekülen der ersten Lage über Wasserstoffbrücken verbunden sind (siehe Abb. Theorie in der Ein-



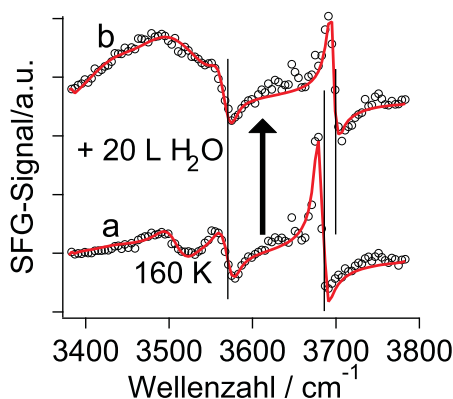


Abb. 4.18: SFG-Signale von Wasser auf 20 ML MgO/Ag(001) nach einem Heizschritt auf 160 K und nach Neudosierung von 20 L Wasser

leitung), plausibel erscheint. Das Signal bei  $3560\text{ cm}^{-1}$  wird durch die Adsorption der Eisschicht nicht beeinflusst.

## 4.4 Zusammenfassung

Die Experimente belegen deutlich die Vorteile der SFG-Spektroskopie, die es erlaubt Messungen an Monolagen von Wasser durchzuführen, die unter einer Multilage vergraben sind und teilweise nicht mit dieser wechselwirken.

Es zeigen sich deutliche Unterschiede zwischen reinem Ag(001) und 20 ML MgO-/Ag(001), auf Ag(001) findet die Adsorption von Anfang an in einer Multilage statt, auf MgO bildet sich zuerst eine Monolage  $\text{H}_2\text{O}$  aus, die teilweise mit der Multilage wechselwirkt. Im gemessenen Spektralbereich treten mehrere Signale zwischen  $3100$  und  $3800\text{ cm}^{-1}$  auf, deren Interpretation schwierig ist. Eine graphische Zusammenfassung der Ergebnisse ist in Abb. 4.19 dargestellt.

Das prägnanteste Signal ist bei ca.  $3680\text{--}3695\text{ cm}^{-1}$  zu finden, dies ist das einzige Signal das in der Literatur fast immer diskutiert wird, es wird als Schwingung der freien OH-Gruppen ( $\text{O}_f\text{H}$ ) identifiziert. Bei Monolagen von Wasser auf MgO/Ag(001) tritt es bei  $3680\text{ cm}^{-1}$  auf und wird den OH-Gruppen die aus der Monolage ins Vakuum ragen zugeordnet. Die geringe Breite unterstützt die Zuordnung zu einer Spezies, die nicht mit anderen wechselwirkt. Mit zunehmender Dosierung nimmt es an Intensität ab und wird ersetzt durch ein neu auftretendes Signal bei  $3695\text{ cm}^{-1}$ , welches den OH-Gruppen zugeordnet wird, die von der Multilage ins Vakuum ragen. Das Monolagensignal verschwindet dabei aufgrund der Wechselwirkung mit der Multilage. Beim Ag(001) tritt es von Anfang an bei  $3695\text{ cm}^{-1}$  auf und wächst, bis es bei einer nominellen Bedeckung von einigen ML sättigt.

Es treten weitere Signale im Bereich zwischen  $3100$  und  $3600\text{ cm}^{-1}$  auf die der Mul-

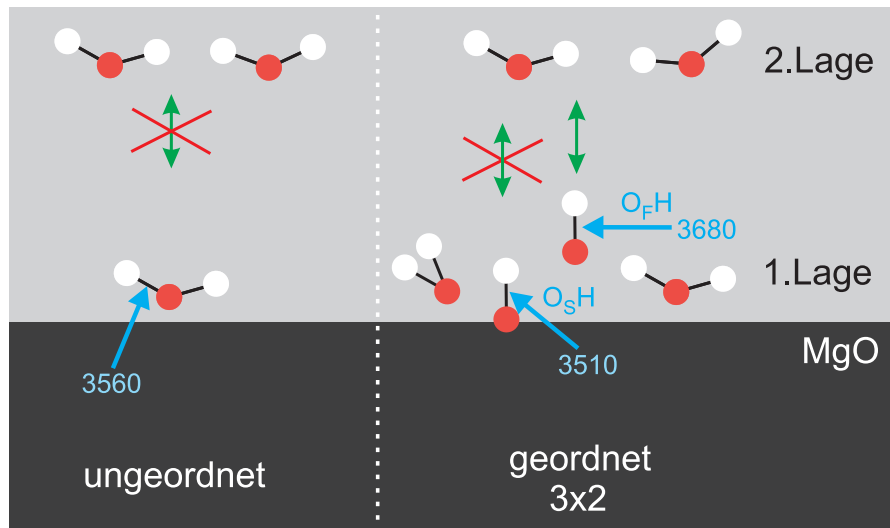


Abb. 4.19: Modell der Adsorption von Wasser auf MgO

tilage zugeordnet werden können, diese wachsen mit steigender Dosierung an und sind auf OH-Schwingungen in der Multilage zurückzuführen. Eine genaue Zuordnung zu einzelnen Moden ist schwierig, da aufgrund der komplexen Eisstruktur eine Vielzahl an möglichen Schwingungen möglich ist.

Eine dritte Gruppe von Signalen tritt nur bei Adsorption von Wasser auf  $\text{MgO}/\text{Ag}(001)$  auf, dies sind die Schwingungen bei  $3510$  und  $3560\text{ cm}^{-1}$ , welche der Monolage von Wasser zugeordnet werden, da ihre Intensität bei steigender Bedeckung sättigt, bzw. nur leicht zunimmt. Das  $3510\text{ cm}^{-1}$ -Signal wird  $\text{O}_\text{s}\text{H}$ -Gruppen zugeordnet, die durch Dissoziation von  $\text{H}_2\text{O}$  entstehen und nicht mit darauffolgenden  $\text{H}_2\text{O}$ -Schichten wechselwirken. Das  $3560\text{ cm}^{-1}$ -Signal stammt von ungeordnetem, molekularem  $\text{H}_2\text{O}$  in Clustern.

## 5 Messungen an Au/MgO(001)/Ag(001)

Dieses Kapitel befasst sich mit Messungen am System Au/MgO/Ag(001). Gold wurde lange Zeit als chemisch inaktiv betrachtet, seitdem aber erstmals bekannt wurde, dass es unter bestimmten Voraussetzungen katalytisch aktiv sein kann wenn man Goldpartikel geeigneter Größe erzeugt [138–140], wurde viel Arbeit in Studien gesteckt, die verschiedene Aspekte von geträgerten Au-Partikeln beleuchten. Es gibt Untersuchungen zum Beitrag des Substrats, zur Partikelgröße und zum Ladungszustand der Teilchen [141–143]. Mittels verschiedener Techniken wurden Untersuchungen an deponierten  $\text{Au}_n$ -Clustern ( $n=1-8$ ) auf MgO und Alumina durchgeführt [144–153], dabei wurde eine Abhängigkeit der katalytischen Aktivität von der Größe der Goldcluster auf defektreichen und defektarmen MgO-Kristallen nachgewiesen [154]. Diese Defekte, bei denen es sich um Sauerstofffehlstellen handelt, werden aufgrund ihrer optischen Aktivität auch Farbzentren genannt. Die Aktivität für die CO-Oxidation von Au-Clustern auf Filmen mit einer großen Anzahl an Farbzentren wird dabei auf den Transfer von Elektronen aus den Farbzentren auf die Cluster zurückgeführt.

Ein spektroskopischer Nachweis für die Ladung von auf Farbzentren adsorbierten Goldatomen und -clustern konnte mit Hilfe einer kombinierten ESR- und IR-Untersuchung erbracht werden [155]. Während für CO auf neutralen Au-Clustern eine Schwingungsfrequenz im Bereich von  $2100\text{ cm}^{-1}$  gemessen wird, ist diese für CO auf negativ geladenen Au-Partikeln zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben ( $1900-2080\text{ cm}^{-1}$ ), was durch die Schwächung der CO-Bindung aufgrund der Besetzung des  $2\pi^*$ -Orbitals des CO-Moleküls erklärt werden kann. Eine Ausnahme bilden einzelne Au-Atome auf der regulären MgO(001)-Oberfläche, für die eine Schwingungsfrequenz von  $\sim 1850\text{ cm}^{-1}$  nachgewiesen wurde [155] (Abb. 5.1).

Für defektarme MgO-Filme ist ebenfalls ein solcher Transfer möglich, wenn die Filme dünn genug sind wie bereits mittels STM-Messungen bei tiefen Temperaturen nachgewiesen wurde. Es zeigte sich, dass Gold auf einem dünnen ( $\sim 3\text{ ML}$ ), defektarmen MgO-Film der auf einem Ag(001)-Kristall gewachsen wurde, 2-dimensionale Cluster bildet, während es auf dicken ( $>8\text{ ML}$ ) MgO-Filmen 3-dimensionale Cluster bildet [136]. Die Ursache für die verschiedenen Wachstumsmodi liegt in einem Transfer von Elektronen vom Substrat in die Au-Cluster durch die Verringerung der Austrittsarbeit an der Grenzfläche. Beim dünnen Film ist dieser Transfer möglich, während er beim dicken Film nicht mehr stattfinden kann [145, 156]. Die Dicke des MgO-Films bestimmt also

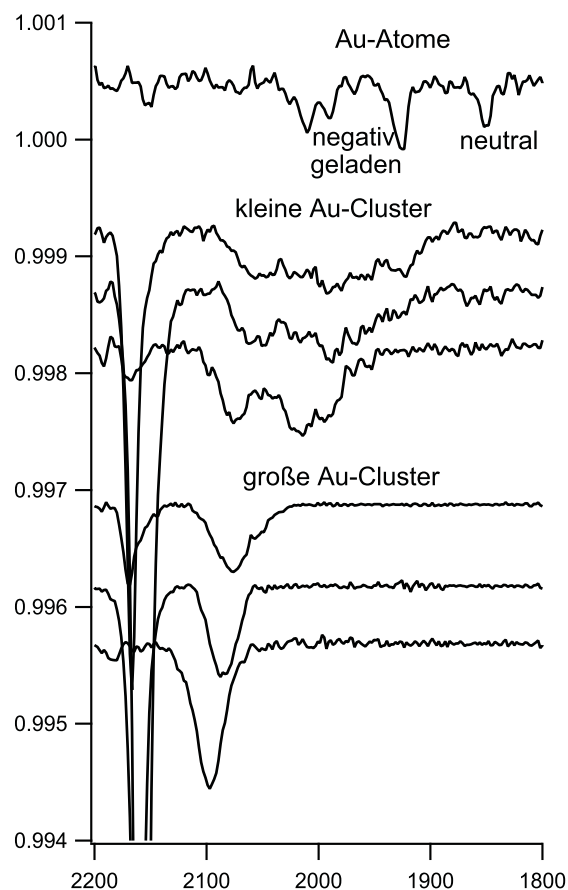


Abb. 5.1: Die Verschiebung der CO-Schwingungsfrequenz an verschieden großen Au-Teilchen auf 20 ML MgO, aus [155]. Die negative Ladung stammt von vor der Au-Deposition durch Elektronenbeschuß erzeugten Farbzentren

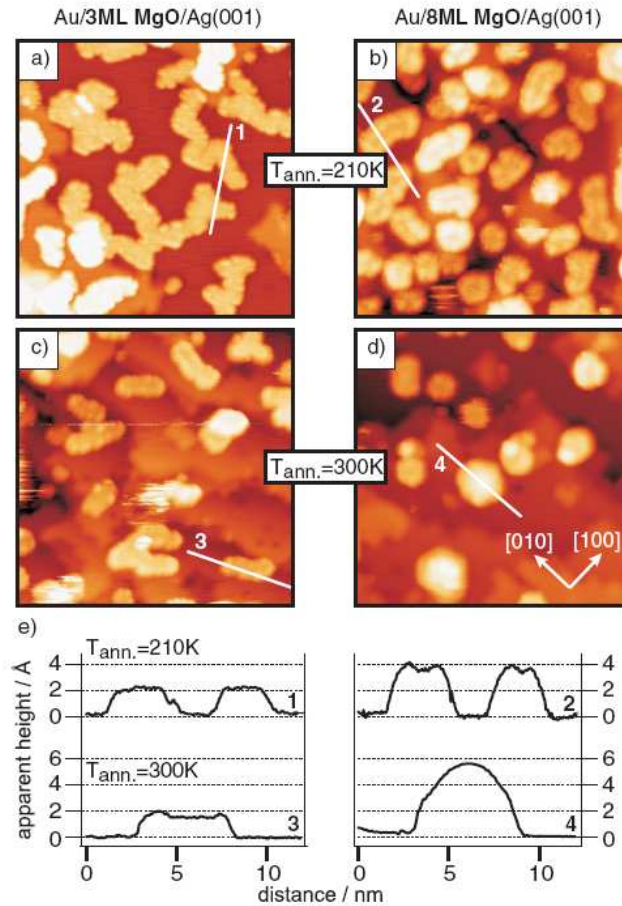


Abb. 5.2: STM-Bilder ( $30 \text{ nm} \times 30 \text{ nm}$ ) von Au-Cluster nach Heizen von Au-Atomen die auf 3 ML bzw. 8 ML dünne MgO-Filme deponiert wurden, nach 210 K(a,b) und nach 300 K(c,d),  $V_S = +0.5 \text{ V}$ ,  $I_T = 10 \text{ pA}$ , e) Höhenprofile der Au-Cluster, die in den Bildern mit einer weißen Linie dargestellt sind. Aus [160]

die elektronischen Eigenschaften der aufgetragenen Cluster.

Dieser *Crossover* der Dimensionalität in Abhängigkeit von der Schichtdicke des MgO-Films hat auch Auswirkungen auf die chemischen Eigenschaften der Cluster. So wird vorausgesagt [157,158], dass die 2-dimensionalen Cluster die CO-Oxidation ermöglichen während die 3-dimensionalen inaktiv sind. Der Unterschied der elektronischen Eigenschaften bei den verschiedendimensionalen Clustern führt dazu, dass Adsorbate wie z.B. CO bei der Adsorption verschiedene Schwingungsfrequenzen haben, da sich auch die Bindung zwischen Au-Cluster und CO, und somit auch die intramolekulare Bindung des CO ändert [50,159].

Ziel der vorliegenden Arbeit ist die schwingungsspektroskopische Untersuchung der unterschiedlichen, elektronischen Konfigurationen mit Hilfe verschiedener Oberflächen-spektroskopien und somit ein möglicher direkter spektroskopischer Nachweis dafür, dass

Au-Cluster auf dünnen Filmen geladen sind. SFG wurde dabei verwendet, da es auch Messungen bei katalytisch relevanten Bedingungen, d.h. bei nicht-UHV-Bedingungen ermöglicht, somit wäre ein Nachweis in-situ bei katalytischer Aktivität möglich.

Der erste Teil beschäftigt sich mit TPD- und SFG-Messungen. Es wurden zum einen Messungen mit verschiedenen Goldbeladungen auf dicken MgO-Filmen durchgeführt, wobei sich zeigte, dass mit SFG nur dann ein Signal detektierbar ist, wenn eine große Menge Au aufgebracht wird. Zum anderen wurden Messungen auf verschieden dicken MgO-Filmen durchgeführt bei denen unterhalb einer gewissen Schichtdicke signifikante Veränderungen auftreten, die auf einen nicht vollständig geschlossenen Film zurückzuführen sind. Der zweite Teil beschäftigt sich mit Messungen, die am IR/STM-Aufbau durchgeführt wurden. Infrarotspektroskopie wurde deshalb benutzt, weil sie sensitiver ist als SFG, was Messungen bei Beladungen von  $0.1 \text{ \AA}$  Au ermöglicht. Die dabei gemessenen Teilchen sind 2-dimensional, was mittels STM-Messungen bei Raumtemperatur bestätigt werden konnte. Es wurden wiederum IR-Messungen an verschieden dicken Filmen vorgenommen, zusätzlich wurden noch Messungen mit Filmen durchgeführt, die einen Sputtereffekt aufweisen.

Anschließend werden die hier erhaltenen Ergebnisse im Zusammenhang mit neuen Befunden aus der Theorie und experimentellen Messungen anderer Gruppen diskutiert.

## 5.1 TPD- und SFG-Messungen

### 5.1.1 Präparation

Die Präparation des MgO-Films erfolgte mittels der schon in Abs. 4.1 beschriebenen Prozedur.

Das Aufbringen der Goldatome fand nach eventuellen Messungen am reinen MgO-Film durch Verdampfen von Au im UHV statt, wobei die Probe wieder auf dem Potential des Verdampfers lag um zu erreichen, dass die Au-Atome sanft auf der Oberfläche landen. Die Kontrolle der bei diesem Schritt aufgetragenen Menge an Gold erfolgte wiederum durch eine vorherige Kalibrierung mit einer Schwingquarzwage.

### 5.1.2 Variation der Goldbeladung

Im folgenden werden TPD- und SFG-Spektren von verschiedenen Au-Bedeckungen auf einem 20 ML dicken MgO-Film auf Ag(001) vorgestellt.

#### TPD-Messungen

Die Messungen wurden jeweils nach Sättigung der Oberfläche mit CO bei 90 K durchgeführt, die Heizrate betrug  $1 \text{ K/s}$ . Als erstes werden in Abb. 5.3 Spektren von  $1.0 \text{ \AA}$

Au/20 ML MgO/Ag(001) gezeigt. Es wurde zuerst ein Spektrum vom reinen MgO-Film

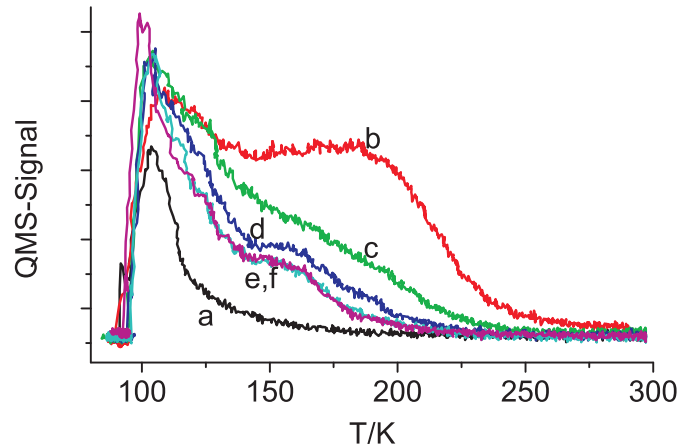


Abb. 5.3: TPD-Spektrum von CO auf 1.0 Å Au/20 ML MgO/Ag(001),  
a) reiner MgO-Film, b) nach Au-Deposition, c) nach 300 K, d) nach 400 K, e) nach 500 K, f) nach 600 K

nach Dosieren von CO aufgenommen und anschließend nach Aufdampfen des Goldes bei 90 K die Probe auf verschiedene Temperaturen geheizt und nach erneutem Dosieren einer Sättigungsbedeckung von CO ein weiteres Spektrum aufgenommen.

CO-Desorption tritt bereits beim reinen MgO-Film im Temperaturbereich um 100 K auf und ist auf CO-Desorption von niedrig-kordinierten Mg-Kationen der MgO-Oberfläche zurückzuführen. Das Maximum der Desorption liegt bei etwa 70 K [136]. Nach Aufdampfen des Au bei 90 K und Neudosierung von CO ist im folgenden Spektrum ein breites terrassenartiges Maximum, das sich bis ca. 250 K hinzieht, erkennbar (Die Intensitätsdifferenz im Anfangspeak lässt sich durch eine notwendige Neupositionierung der Probe vor dem Massenspektrometer erklären). Im darauffolgenden Spektrum nach dem Heizen auf 300 K ist dieses Maximum jedoch weitestgehend verschwunden. Die Anzahl der Adsorptionsplätze hat sich also durch das Heizen erheblich reduziert. Ein weiteres Spektrum, bei dem die Probe vorher auf 400 K geheizt wurde, weist eine weitere Reduktion der Adsorptionsplätze auf, dabei zeigt sich jedoch das Auftreten eines kleineren Maximums bei ca. 160 K. Die beiden folgenden Spektren, die nach Heizen auf 500 und 600 K erhalten wurden, zeigen wiederum eine weitere Reduktion der Adsorptionsplätze, wobei das Maximum bei 160 K deutlicher hervortritt.

Der Verlauf der in Abb. 5.3 gezeigten TPD-Spektren ist typisch für oxidgetragene Goldpartikel [161–164]. Die im Temperaturbereich zwischen 100 und 200 K auftretende CO-Desorption kann auf die Besetzung von niedrig-kordinierten Goldplätzen auf den Partikeln zurückgeführt werden, wobei im Allgemeinen angenommen werden kann, dass mit kleiner werdender Koordination des Goldes die Stärke der Bindung zum CO zunimmt, gleichbedeutend mit einer höheren Desorptionstemperatur [161, 164]. Die

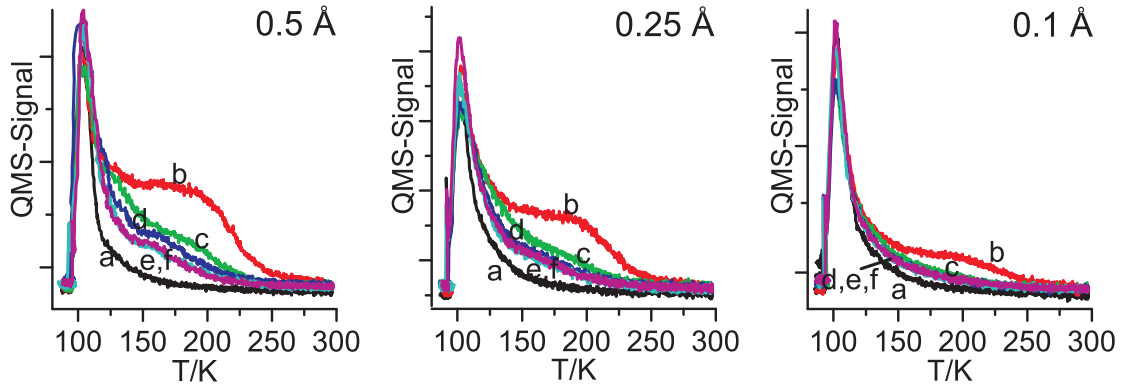


Abb. 5.4: TPD-Spektren von CO auf 0.5 Å, 0.25 Å und 0.1 Å Au/20 ML MgO/Ag(001), a) reines MgO, b) nach Aufdampfen des Au bei 90 K, c) nach 300 K, d) nach 400 K, e) nach 500 K, f) nach 600 K

Bindung von CO auf großflächigen (111)- oder (100)-Facetten kann ausgeschlossen werden, da diesbezügliche Messungen eine CO-Desorptionstemperatur von unter 90 K ergaben [165]. Die Verschiebung des Desorptionsmaximums als auch die starke Abnahme der Adsorptionskapazität mit steigender Ausheiztemperatur (Abb. 5.3) ist ein deutliches Zeichen für das thermische Sintern der Goldpartikel auf der MgO-Oberfläche, wobei mit steigender Temperatur die Koordination der Goldatome zunimmt und die Inseldichte abnimmt. Das nach dem Tempern auf 600 K verbleibende Desorptionmaximum bei 160 K kann daher der CO-Desorption von Kantenplätzen der gut facettierten Au-Partikel zugeordnet werden, während das direkt nach dem Aufdampfen von Au bei 90 K beobachtete breite Desorptionssignal hauptsächlich von CO auf niedriger koordinierten Au-Atomen in kleinen, ungeordneten Partikeln stammt.

Die CO-TPD-Spektren von Oberflächen mit geringerer Goldbeladung (0.5 Å, 0.25 Å und 0.1 Å) sind zusammenfassend in Abb. 5.4 dargestellt. Für alle untersuchten Oberflächen zeigt sich ein qualitativ ähnliches Bild wie für 1 Å Au/20 ML MgO/Ag(001) beschrieben. Die direkt nach dem Aufdampfen des Goldes (Spektren b) erhaltenen TPD-Spektren zeigen die breite Desorption bis etwas 250 K, wobei erwartungsgemäß die Intensität des Desorptionssignals mit geringerer Goldbedeckung abnimmt. Nach dem Tempern verringert sich die Adsorptionskapazität deutlich und die Desorptionstemperatur verschiebt sich zu niedrigeren Werten. Für 0.5 und 0.25 Å ist nach dem Tempern das verbleibende Desorptionssignal bei 160 K noch schwach erkennbar, wohingegen sich bei der kleinsten Au-Bedeckung von 0.1 Å die Desorptionskurve nur gering von der des reinen MgO-Films unterscheidet.

Die TPD-Experimente zeigen, dass unabhängig von der deponierten Goldmenge gleiches thermisches Sinterverhalten auftritt. Selbst bei sehr geringen Goldbedeckungen und moderaten Temperaturen kann keine hohe Dispersion von Goldpartikeln auf der



MgO(001)-Oberfläche aufrecht erhalten werden, was darauf hindeutet, dass die Diffusionslänge der Goldatome sehr groß ist.

### SFG-Messungen

Parallel zu den im vorherigen Abschnitt vorgestellten TPD-Experimenten wurden auch SFG-Untersuchungen zur CO-Adsorption auf Goldpartikeln auf der Oberfläche eines 20 ML dicken MgO(001)-Films in Abhängigkeit von der Goldbeladung und der Heiztemperatur durchgeführt. Dabei wurden die Spektren bei einem Hintergrunddruck von  $10^{-6}$  mbar CO bei 90 K aufgenommen, nachdem die Probe auf verschiedene Temperaturen geheizt wurde. In Abb. 5.5 ist eine Serie von SFG-Spektren von einer Probe mit einer Bedeckung von  $1.0 \text{ \AA}$  Au dargestellt. Die Rohdaten sind als Kreise dargestellt, dazugehörige Fits als Linien. Das erste Spektrum wurde direkt nach dem Aufdampfen

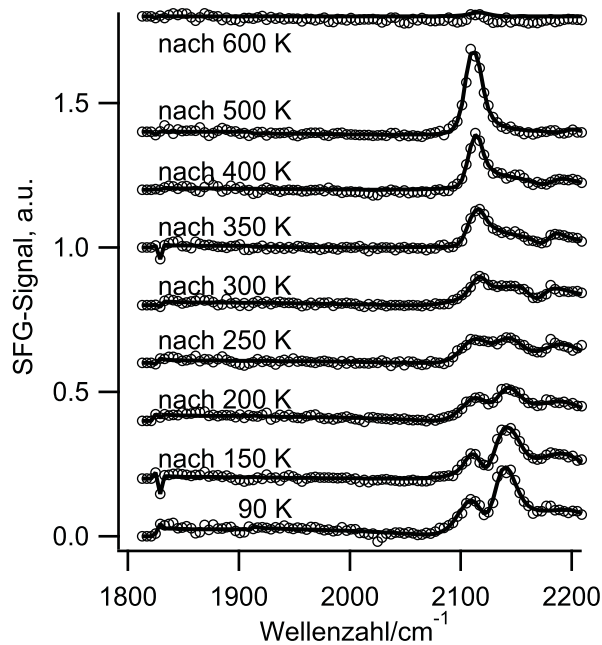


Abb. 5.5: SFG-Spektren von  $10^{-6}$  mbar CO auf  $1.0 \text{ \AA}$  Au/20 ML MgO/Ag(001) bei 90 K nach Heizen auf verschiedene Temperaturen. Kreise sind Rohdaten, Linien sind Fits

des Goldes ohne weiteren Heizschritt erhalten. Die Spektrenanpassung ergab drei Signale bei  $2112$ ,  $2132$  und  $2170 \text{ cm}^{-1}$ , wobei das Signal bei  $2132 \text{ cm}^{-1}$  etwas intensiver ist als das bei  $2112 \text{ cm}^{-1}$ . Das Signal bei ca.  $2170 \text{ cm}^{-1}$  ist sehr schwach ausgeprägt, wodurch die Bestimmung seiner Position mit einem relativ großen Fehler behaftet ist (Dieses Signal tritt jedoch bei den anschließenden Spektren nach dem Heizen auf höhere Temperaturen deutlicher hervor und wurde deshalb auch im ersten Spektrum direkt nach dem Aufdampfen des Goldes in der Spektrenanpassung berücksichtigt). Nach dem

ersten Heizschritt auf 150 K und anschließendem Abkühlen in CO-Atmosphäre ist das Spektrum praktisch unverändert. Weiteres Heizen auf 200 und 250 K führt zu einem Intensitätsverlust des  $2132\text{ cm}^{-1}$ -Signals und einer Verbreiterung des  $2112\text{ cm}^{-1}$ -Signals, wodurch die Signalintensität des nach 250 K erhaltenen Spektrums geringer erscheint als direkt nach dem Aufdampfen. Bei höheren Heiztemperaturen (300-500 K) verringert sich die Linienbreite des  $2112\text{ cm}^{-1}$ -Signals wieder und seine Intensität nimmt wieder deutlich zu, während das Signal bei  $2132\text{ cm}^{-1}$  nicht mehr detektiert werden kann. Nach dem letzten Heizschritt auf 600 K konnte nur noch ein schwaches Signal bei  $2110\text{ cm}^{-1}$  detektiert werden, wobei ein experimenteller Grund für die geringe Intensität unwahrscheinlich erscheint, da dieselbe Serie ein zweites Mal gemessen und dabei das selbe Verhalten beobachtet wurde.

CO-Streckschwingungsfrequenzen im Bereich  $2100\text{--}2110\text{ cm}^{-1}$  sind typisch für on-top gebundene CO-Moleküle auf neutralen Goldatomen dreidimensionaler Partikel [166]. Aufgrund der relativ großen Au-Bedeckung ist anzunehmen, dass Au überwiegend in Partikeln vorliegt und keine einzelnen Goldatome auf der Oberfläche stabilisiert werden können. Eine Zuordnung des höherfrequenten Signals bei  $2132\text{ cm}^{-1}$  ist weniger eindeutig. Signale in diesem Bereich wurden vor allem auf Übergangsmetalloxid-geträgerten Goldpartikeln gefunden (auf Pulverproben als auch auf einkristallinen Substraten [161, 167]) und partiell positiv geladenen Goldatomen oder Goldclustern zugeordnet. Es sollte aber auch erwähnt werden, dass sich die Streckschwingungsfrequenz von on-top gebundenem CO auf neutralen Partikeln bei kleiner werdender Größe der Partikel zu höheren Wellenzahlen verschiebt [168]. Da MgO ein nicht-reduzierbares Oxid ist und daher die Möglichkeit eines Elektronentransfers zum Substrat, der eine partielle positive Ladung des Goldes hervorrufen könnte, eher unwahrscheinlich ist, wird das Signal bei  $2132\text{ cm}^{-1}$  CO-Molekülen zugeordnet, die auf kleinen, ungeordneten Au-Partikeln, welche nach dem Aufdampfen bei einer Substrattemperatur von 90 K entstehen, adsorbiert sind. Das dritte Signal bei  $2170\text{ cm}^{-1}$  liegt in einem Frequenzbereich, der typisch für auf niedrig-kordinierten Kationen des MgO-Substrats adsorbierte CO-Moleküle ist [136, 169].

Die Zuordnung der SFG-Signale ist im Einklang mit dem in Abb. 5.5 erhaltenen Verhalten nach Tempern auf verschiedene Temperaturen. Das Signal bei  $2132\text{ cm}^{-1}$  ist direkt nach dem Aufdampfen des Goldes bei 90 K sichtbar und verliert mit zunehmendem Tempern an Intensität bis es nach 300 K verschwunden ist, was durch das verstärkte Sintern der Partikel bei höheren Temperaturen erklärt werden kann. Das für on-top gebundenes CO typische Signal bei  $2112\text{ cm}^{-1}$  ist direkt nach dem Aufdampfen deutlich erkennbar, seine Linienbreite vergrößert sich nach dem Heizen der Probe bis auf 300 K jedoch deutlich. Ein Grund dafür könnte in einer durch das teilweise Sintern der Partikel veränderten Morphologie und CO-Adsorptionsgeometrie zu finden sein. Durch

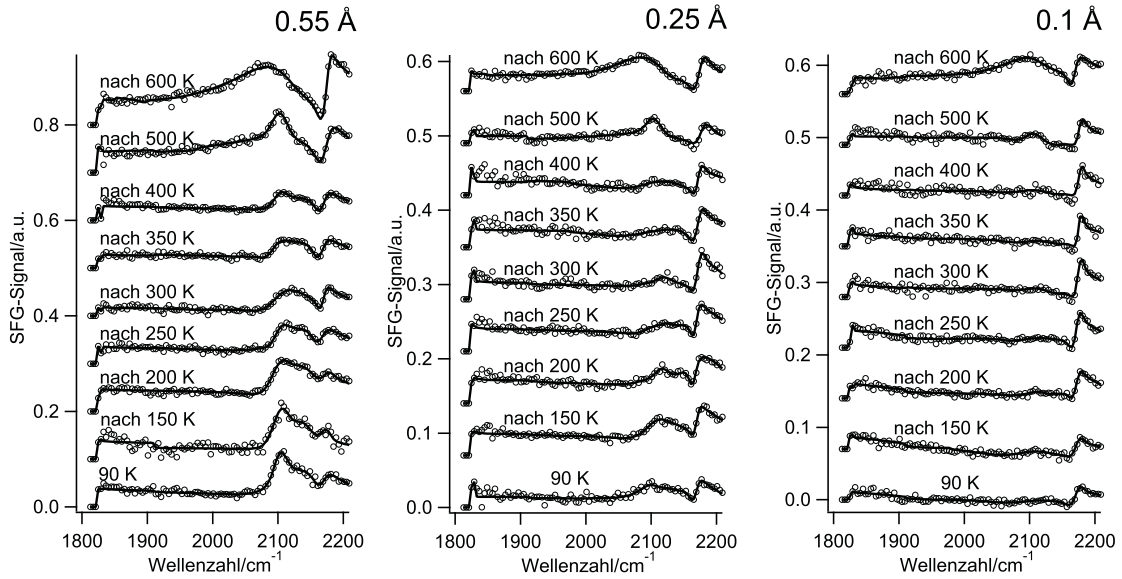


Abb. 5.6: SFG-Spektren von  $10^{-6}$  mbar CO auf 0.55, 0.25 und 0.1 Å Au/20 ML MgO/Ag(001) bei 90 K nach Heizen auf verschiedene Temperaturen.

Heizen bis auf 500 K bilden sich jedoch gut facettierte Au-Partikel aus, für die eine relativ schmale CO-Schwingungsbande im SFG detektiert wird.

Die Intensität des Signals bei  $2170\text{ cm}^{-1}$  ist in der gesamten Messserie klein im Vergleich zu den Au-typischen Signalen und nahezu konstant in der Intensität.

Die für kleinere Gold-Bedeckungen von 0.55 Å, 0.25 Å und 0.1 Å auf einem 20 ML dicken MgO(001)-Film in Abhängigkeit von der Ausheiztemperatur erhaltenen SFG-Spektren sind in Abb. 5.6 dargestellt. Das Temperaturverhalten der Proben mit 0.55 Å und 0.25 Å Au ist qualitativ ähnlich dem der in Abb. 5.5 dargestellten 1 Å Au Probe, mit dem Unterschied, dass aufgrund der geringeren Au-Bedeckung auch die Signalintensität deutlich kleiner ist. Bei beiden Proben ist nach dem Heizen auf 600 K eine einzige, für on-top gebundenes CO auf dreidimensionalen Au-Partikeln typisches Signal im Bereich  $2100\text{--}2110\text{ cm}^{-1}$  zu finden. Nach dem Heizschritt auf 600 K ist auch hier eine spektrale Veränderung festzustellen: aus dem bei 500 K noch sehr schmalbandigen Signal wird eine relativ breite Resonanz bei  $2080\text{ cm}^{-1}$ . Eine mögliche Erklärung für diese Veränderung könnte im Umstand liegen, dass die Proben in CO-Atmosphäre geheizt wurden und durch die Anwesenheit des CO bei diesen hohen Temperaturen morphologische Veränderungen des Substrats auftreten.

Für eine Bedeckung von 0.1 Å Au konnte erst nach einem Tempersschritt auf 500 K ein eindeutiges, der Adsorption von CO auf Au-Partikeln zuzuordnendes Signal detektiert werden. Direkt nach dem Aufdampfen des Goldes bzw. nach den verschiedenen Heizschritten bis auf 400 K ist die Signalintensität zu schwach bzw. die Linienbreite zu groß um mit SFG ein Signal zu detektieren.

Die hier präsentierten SFG-Ergebnisse sind im Einklang mit den Schlußfolgerungen der entsprechenden TPD-Messungen, die ein starkes thermisches Sintern der Au-Partikel zeigten. Es ist darüber hinaus festzustellen, dass die Sensitivität des verwendeten SFG-Aufbaus nicht hoch genug ist, um eindeutige Signale von CO auf Au-Partikeln bei kleinen Au-Bedeckungen zu erhalten. Dies ist ein essentieller Punkt, da für die Bildung von zweidimensionalen Au-Clustern auf dünnen MgO-Filmen eine niedrige Au-Bedeckung von Vorteil ist. Bei höheren Bedeckungen ist die Wahrscheinlichkeit, dass die Au-Atome zu dreidimensionalen Partikeln aggregieren deutlich erhöht. Die Infrarot-Reflexions-Absorptions-Spektroskopie (IRAS) ist aufgrund der höheren Sensitivität deshalb wahrscheinlich besser geeignet, die CO-Adsorption auf Au-Partikeln bei kleinen Au-Bedeckungen zu untersuchen. Entsprechende Messungen werden im nächsten Abschnitt diskutiert. Im folgenden Abschnitt werden jedoch trotzdem die mit SFG erhaltenen Ergebnisse

### 5.1.3 Variation der MgO-Schichtdicke

Um mögliche spektroskopische Unterschiede der CO-Adsorption auf verschiedendimensionalen Goldclustern zu detektieren, wurden TPD und SFG-Messungen für Au auf verschieden dicken MgO-Filmen auf Ag(001) bei gleichbleibender Au-Bedeckung durchgeführt.

#### TPD

In Abb. 5.7 sind CO-TPD-Spektren von MgO-geträgerten Au-Partikeln mit einer Bedeckung von 1 Å bzw. 0.5 Å Au und MgO-Schichtdicken von 20, 4 und 3 ML dargestellt. Die für Au auf dem 20 ML dicken MgO(001)-Film erhaltenen TPD-Spektren sind identisch mit jenen, die in Abb. 5.3 vorgestellt wurden und zeigen das typische thermische Sinterverhalten von Au auf der MgO(001)-Oberfläche (Abb. 5.7, links). Bei Verringerung der MgO-Schichtdicke auf 4 ML (Abb. 5.7, mitte) wurden qualitativ ähnliche Ergebnisse erhalten wie für einen 20 ML Film. Erst eine neuerliche Verringerung der Dicke auf 3 ML MgO bei einer Bedeckung von 0.5 Å Au zeigte ein deutlich abweichendes Ergebnis (Abb. 5.7, rechts). Hier wurde direkt nach dem Aufbringen des Au anstatt des breiten Desorptionsmaximums, das bis 250 K reicht, nur ein einzelner Desorptionsspeak bei etwa 125 K detektiert, welcher nach Heizen auf 300 K deutlich an Intensität verliert und nach 500 K verschwunden ist.

#### SFG Au/0-4 ML MgO/Ag(001)

Um zu klären ob die Veränderung in den CO-TPD-Spektren auf dem 3 ML dünnen MgO-Film auf die Anwesenheit von zweidimensionalen Partikeln oder auf einen nicht

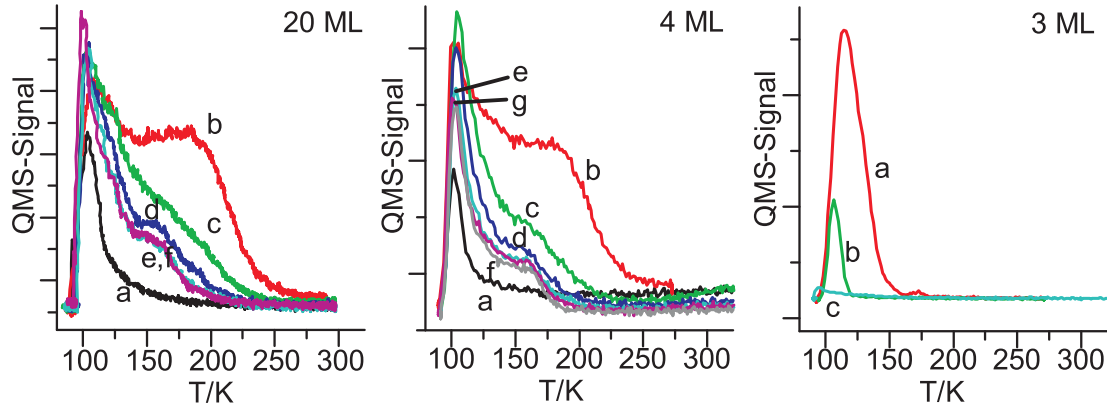


Abb. 5.7: TPD-Spektren von CO auf 1.0 Å Au/MgO/Ag(001) nach Heizen auf verschiedene Temperaturen,  
 links: 20 ML MgO a) nur MgO b) mit Gold ohne Heizen, c) nach 300 K, d) nach 400 K, e) nach 500 K, f) nach 600 K, g) nach 700 K  
 Mitte: 4 ML MgO, wie links  
 rechts: 0.5 Å Au/3 ML MgO, a) mit Gold ohne Heizen, b) nach 300 K, c) nach 500 K

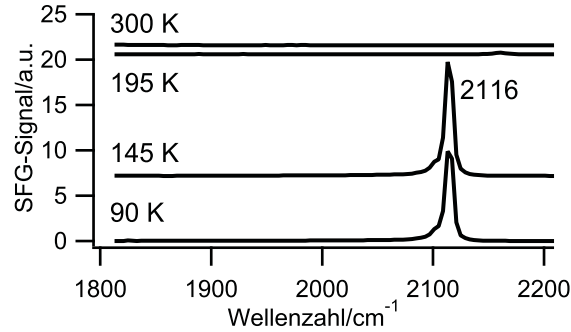


Abb. 5.8: SFG von CO auf Au/Ag(001) direkt nach der Deposition bei 90 K und nach verschiedenen Heizschritten, jeweils gemessen bei 90 K nach Neubelegung mit CO

vollständig geschlossenen Film und der daraus resultierenden Nukleation von Au auf den freien Ag-Flächen zurückzuführen ist, wurden SFG-Messungen an Au auf Ag(001) ohne MgO-Film und Messungen mit sehr dünnen Filmen von 1-4 ML MgO durchgeführt.

In Abb. 5.8 sind SFG-Spektren von 0.1 Å Au, deponiert bei 90 K, auf Ag(001) dargestellt. Direkt nach dem Aufbringen des Goldes ist ein sehr intensives Signal bei 2116  $\text{cm}^{-1}$  zu erkennen, welches als CO auf Au/Ag(001) zu identifizieren ist, da CO bei diesen Temperaturen nicht auf dem Ag(001) adsorbiert. Nach 145 K ist die Situation unverändert. Ein Heizschritt auf 195 K führt allerdings zum Verschwinden des Signals. Bei dieser Temperatur diffundiert Au in den Ag-Kristall.

In Abb. 5.9 sind entsprechende Ergebnisse für 0.1 Å Au auf MgO-Filmen mit einer nominellen Dicke von 1-4 ML dargestellt. Gezeigt sind jeweils die SFG-Spektren von CO direkt nach dem Aufbringen des Goldes bei 90 K und nach einem Heizschritt auf

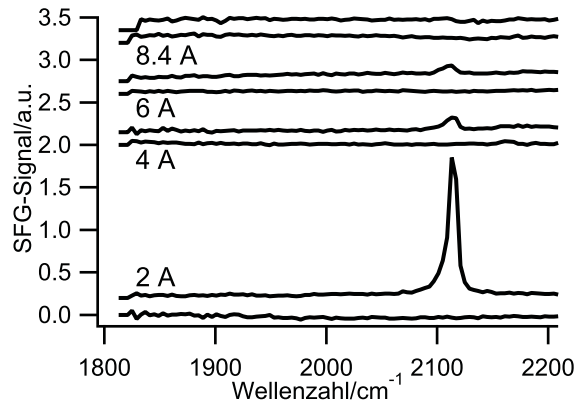


Abb. 5.9: SFG-Spektren von 0.1 Å Au auf verschieden dicken MgO-Filmen auf Ag(001), jeweils deponiert bei 90 K und gemessen bei 90 K (oberes Spektrum) und nach 300 K (unteres Spektrum), mit Sättigungsbedeckung CO

300 K. Für 1-3 ML ist jeweils bei 90 K ein Signal bei 2116 cm<sup>-1</sup> zu erkennen, das durch den Heizschritt auf 300 K verschwindet. Die Intensität des Signals nimmt mit zunehmender MgO-Schichtdicke zwar stark ab, aber erst ab einer Schichtdicke von 4.2 ML ist es nicht mehr zu sehen. Da es sich hier um das Signal von CO auf Au-Atomen oder -Clustern handelt, welche direkt auf dem Ag(001)-Substrat adsorbiert sind, bedeutet dieses Ergebnis, dass die aufgewachsenen MgO-Filme erst ab einer Schichtdicke von 4 ML homogen die Ag(001)-Oberfläche bedecken. Bei kleineren Schichtdicken sind partiell noch Teile der Ag(001)-Oberfläche exponiert. Aufgrund der höheren Affinität des Au zum metallischen Ag im Vergleich zum MgO, diffundieren die bei 90 K aufgedampften Au-Atome bevorzugt zu den exponierten Ag-Flächen.

Die hier präsentierten Ergebnisse zeigen deutlich, dass bei der Untersuchung von sehr dünnen MgO-Filmen mit integrierenden Methoden wie SFG und TPD, im Gegensatz zu lokalen Methoden wie STM, mit Problemen aufgrund des nicht vollständig geschlossenen MgO-Films zu rechnen ist.

In Abb. 5.10 ist eine Heizserie, entsprechend Abb. 5.7, für 1 Å Au auf einem geschlossenen, 4 ML dicken MgO-Film gezeigt. Die relativ große Au-Bedeckung war notwendig, um SFG-Signale von auf den Au-Partikeln adsorbierten CO-Molekülen gut detektieren zu können. Die Spektren entsprechen im Bereich um 2100 cm<sup>-1</sup> qualitativ jenen, die für Au auf dem 20 ML dicken MgO-Film erhalten wurden (Abb. 5.7), entsprechend der Anwesenheit von neutralen, dreidimensionalen Au-Partikeln. In keinem der Spektren wurde ein Signal unterhalb 2100 cm<sup>-1</sup> detektiert, das auf die Anwesenheit von negativ geladenen, zwei-dimensionalen Au-Clustern hindeuten würde.

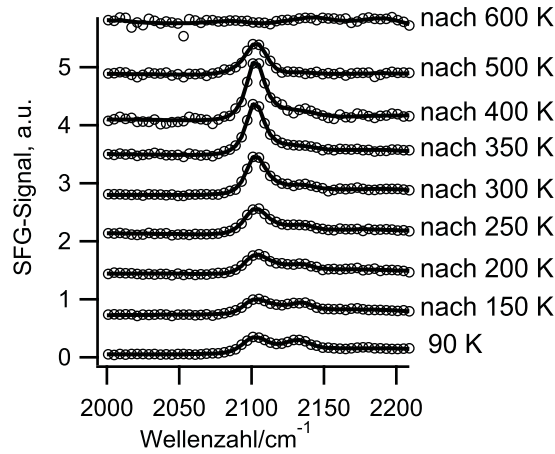


Abb. 5.10: SFG-Heizserie von  $10^{-6}$  mbar CO auf  $1.0 \text{ \AA}$  Au auf 4 ML MgO gemessen bei 90 K nach einem Heizschritt auf die angegebene Temperatur

#### 5.1.4 Hochdruckserie

Ergänzend wurden vom System Au/MgO/Ag(001) zusätzlich noch Messungen bei hohen CO-Drücken durchgeführt, dargestellt in Abb. 5.11. Dazu wurde die Probe mit  $1 \text{ \AA}$  Au/20 ML MgO/Ag(001), an der schon die Temperaturserie gemessen wurde, nach dem 600 K-Spektrum immer höheren Drücken ausgesetzt. Aufgrund des vorangegangenen Heizens auf 600 K kann davon ausgegangen werden, dass die Partikel relativ groß sind. Die Messungen fanden bei 90 K bzw. 140 K statt, da bei höheren Drücken die Wärmeleitung über das Gas relevant und somit die Probe erwärmt wurde. Die Spektren bei  $1 \times 10^{-6}$  mbar und  $1 \times 10^{-5}$  mbar gleichen sich noch sehr, wobei bei  $1 \times 10^{-5}$  mbar die Intensität etwas geringer ist, bei beiden befindet sich der Au-Peak bei ca.  $2101 \text{ cm}^{-1}$ . Erhöht man den Druck auf  $1 \times 10^{-4}$  mbar, so nimmt die Signalintensität stark ab. Das Spektrum ändert sich kaum für die Messungen bei 0.18 mbar und 20.64 mbar, lediglich die Intensität des Signals nimmt weiter ab. Nach dem Abpumpen des CO wurde die Probe auf 600 K geheizt und erneut eine Messung bei  $1 \times 10^{-6}$  mbar und 90 K gemacht, welche der ersten Messung gleicht. Die ursprüngliche Situation konnte also wieder hergestellt werden. Die Signalabnahme für die höheren Drücke liegt vermutlich in der Anreicherung der Oberfläche mit unerwünschten Stoffen wie Carbonylgruppen oder Verunreinigungen im CO. Ein Peak bei ca.  $2060 \text{ cm}^{-1}$ , wie er typisch für Ni-Kontaminationen ist, trat aber bei diesen Messungen nicht auf. Insgesamt ändert sich das CO-Bindungsverhalten in Abhängigkeit vom CO-Druck nicht. Das Auftreten einer weiteren Bande bei ca.  $2060 \text{ cm}^{-1}$ , wie in [170] für CO bei hohem Druck auf  $\text{TiO}_2$ , kann nicht beobachtet werden. Dieses Signal ist vermutlich auf die schon erwähnten Ni-Kontaminationen zurückzuführen.

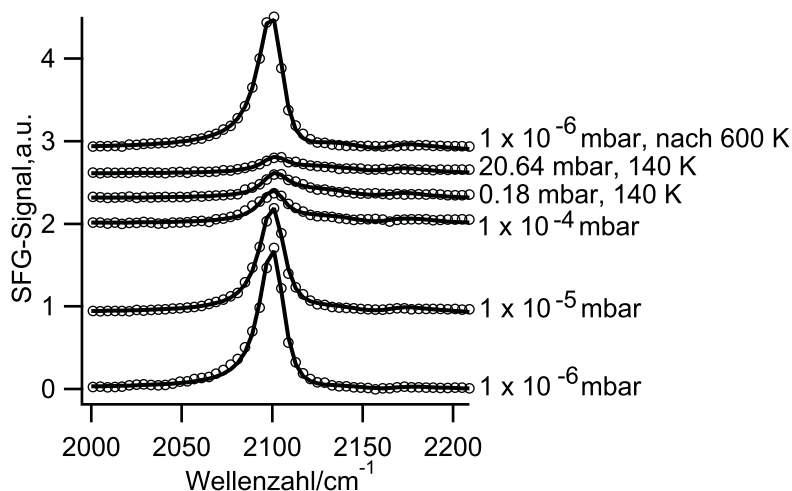


Abb. 5.11: SFG-Hochdruckserie von CO auf 1 Å Au/20 ML MgO/Ag(001), Messung jeweils bei 90 K

### 5.1.5 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurden SFG- und TPD-Messungen zur Adsorption von CO auf dünnen MgO-Filmen vorgestellt. Das thermische Sinterverhalten von Au auf 20 ML dicken MgO-Filmen ist typisch für oxid-geträgerte Au-Partikel. Bei Verringerung der MgO-Schichtdicke zeigt sich, dass ultradünne Filme nicht vollständig geschlossen sind und daher Probleme bei der spektroskopischen Untersuchung mit integrierenden Methoden auftreten können. Aufgrund der geringen Sensitivität des SFG-Spektrometers konnten nur Untersuchungen mit relativ großen Au-Bedeckungen durchgeführt werden. Bei diesen Bedeckungen liegen vorwiegend drei-dimensionale Au-Cluster auf der MgO-Oberfläche vor und es konnte kein Nachweis für die Anwesenheit von geladenen, zwei-dimensionalen Au-Clustern erbracht werden.

## 5.2 IR- und STM-Messungen

Da die SFG-Methode es vom rein experimentellen Standpunkt nicht erlaubt, die Schwingungseigenschaften von CO auf zwei-dimensionalen Au-Clustern zu untersuchen, wurden entsprechende Experimente in einer anderen Apparatur wiederholt. Diese ist ausgestattet mit der weitaus empfindlicheren IRAS-Methode und einem Raumtemperatur-STM, welches eine zusätzliche Bestätigung der Bildung von zwei-dimensionalen Au-Clustern auf dünnen MgO-Filmen erbringen kann.



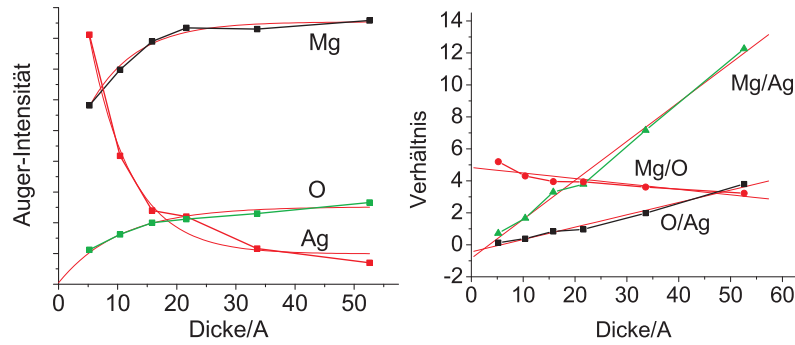


Abb. 5.12: Auger-Elektronen-Spektroskopie: Intensitäten und Verhältnisse der Intensitäten der Peaks verschieden dicker MgO-Filme auf Ag(001) und Fits

### 5.2.1 Präparation

Als Grundlage für alle Experimente diene wieder ein zylindrischer Ag(001)-Kristall der vor jedem Experiment durch folgende Prozedur vorbereitet wurde:

Der Ag(001)-Kristall wird durch 3 Sputter/Anneal-Zyklen gereinigt, das Sputtern wurde dabei mit  $\text{Ar}^+$ -Ionen bei 1000 V und Raumtemperatur durchgeführt und dauerte 20 min, das Ausheilen der Oberfläche durch Heizen im UHV auf 700 K.

Die Herstellung der Filme erfolgt durch Verdampfen von Mg in einer  $\text{O}_2$ -Umgebung mit einem Hintergrunddruck von  $2 \times 10^{-6}$  mbar, die Probe wurde dabei wiederum auf 600 K gehalten, um eine gute Qualität des Films zu erreichen. Um nur elektrisch neutrale Mg-Atome zu deponieren wurden die geladenen Mg-Ionen mittels eines auf -2 kV gelegten Ablenkschirmes aufgefangen. Die Aufwachsrate des MgO betrug etwa 1 ML/min.

Das Aufbringen der Goldatome erfolgte nach eventuellen Messungen am sauberen MgO-Film durch Verdampfen von Au im UHV, wobei die Probe auf dem Potential des Verdampfers lag um die Au-Atome sanft auf dem MgO-Film zu landen, wodurch die Oberfläche des MgO-Films glatt blieb.

Bei einem Teil der Experimente wurde darauf verzichtet, die Probe und den Verdampfer auf das gleiche Potential zu legen, dadurch werden positiv geladene Au-Ionen zur Probe hin beschleunigt und erzeugen dort aufgrund des Sputtereffektes Defekte.

Die Filme wurden mittels LEED- und AES-Messungen auf die korrekte Morphologie und eventuelle Verunreinigungen hin untersucht.

Abb. 5.12 zeigt die Peakintensitäten und deren Verhältnisse verschieden dicker MgO-Filme auf Ag(001) und die dazugehörigen Fits. Man erkennt bei den Mg(LOO)- und den O(KLL)-Peaks ein anfangs linear ansteigendes Verhalten, das schnell sättigt, der Ag(MNN)-Peak fällt exponentiell mit der Dicke ab. Das Verhältnis des Mg-Peaks zum O-Peak fällt leicht ab, da die Elektronen vom Mg eine niedrigere Energie haben und damit leichter von den darüberliegenden MgO-Lagen gestreut werden.

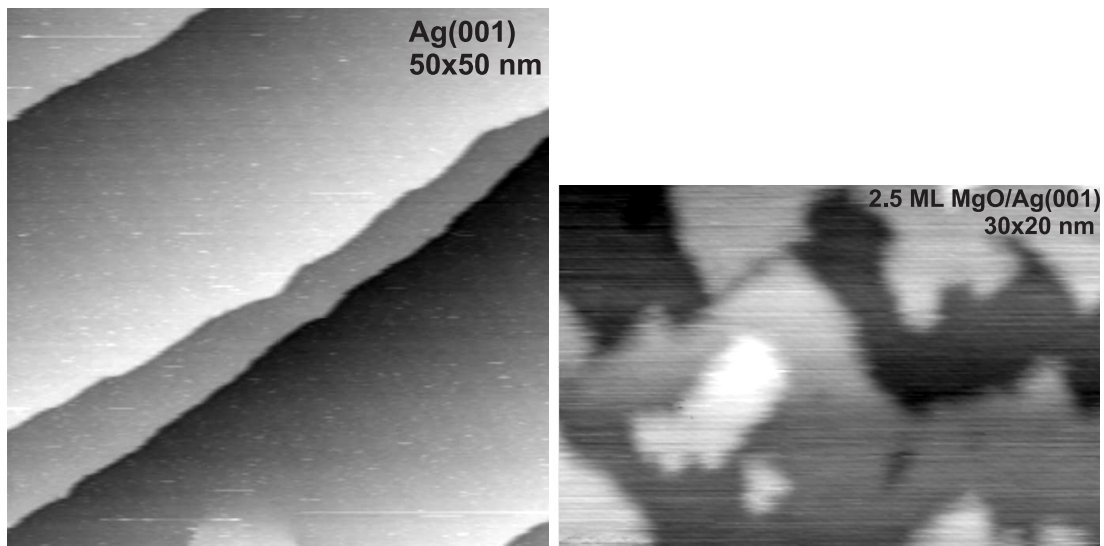


Abb. 5.13: links: 50×50 nm STM-Bild des sauberen Ag(001)-Kristalls. Tunnelspannung  $U=-0.6$  V, Tunnelstrom  $I=1$  pA.  
rechts: 30×20 nm STM-Bild von 2.5 ML MgO/Ag(001). Zu sehen sind rechtwinklige Terrassen von MgO, die kleiner sind als die Terrassen von Ag(001).  $U=3.5$  V und  $I=100$  pA

Zusätzlich wurden STM-Messungen an Ag(001) und MgO/Ag(001) durchgeführt. Abb. 5.13 zeigt links den sauberen Ag(001)-Kristall und rechts 2.5 ML MgO/Ag(001). Zu sehen sind breite, defektfreie Terrassen von Ag(001), die frei von Kontaminationen sind. Die Terrassenbreite beträgt einige 10 nm, was die Wirksamkeit der oben beschriebenen Säuberungsprozedur mittels Sputtern/Heizen bestätigt. Nach dem Säubern des Kristalls wurde der MgO-Film aufgebracht. Abb. 5.13 zeigt rechts ein STM-Bild eines solchen Films von 5 Å Dicke. Zu erkennen ist die terrassenartige Struktur des aufgetragenen MgO mit rechtwinkligen Kanten, typisch für eine MgO(001)-Oberfläche.

### 5.2.2 3-dimensionale Au-Cluster auf dünnen MgO-Filmen

Die im vorangegangenen Abschnitt präsentierten SFG-Ergebnisse zeigten, dass bei sehr dünnen MgO-Filmen teilweise noch freie Ag(001)-Flächen exponiert sind, welche Senken für deponierte Goldatome und -cluster darstellen. Aufgrund der niedrigen Diffusionsbarriere von Gold auf MgO wandern Goldatome und -cluster bei erhöhten Temperaturen bevorzugt zu den freien Ag(001)-Flächen. Um dies möglichst stark einzuschränken wurden in einem ersten Experiment positiv geladene Goldatome auf die Oberfläche von dünnen und dicken MgO-Filmen aufgebracht. Beim Beschuss der MgO-Oberfläche mit geladenen Goldatomen entstehen Punktdefekte, die zu einer erhöhten Nukleationsdichte führen und die Bindung des Metallclusters zum Substrat im Vergleich zu einer defektfreien MgO-Oberfläche erhöhen. Dadurch wird auch die Diffusion der Cluster und

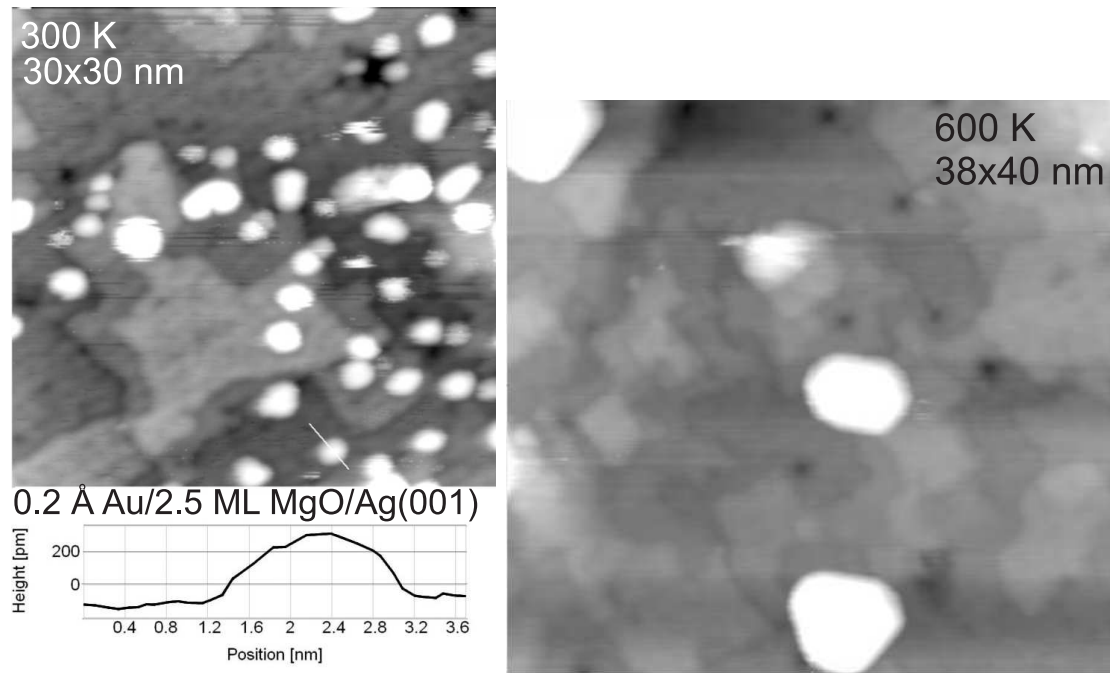


Abb. 5.14: links:  $30 \times 30$  nm STM-Bild von  $0.2 \text{ \AA}$  Au/ $2.5 \text{ ML}$  MgO/Ag(001) nach Heizen auf 300 K mit einem Höhenprofil. Die Cluster weisen eine Höhe von  $3.5 \text{ \AA}$  und höher auf und sind somit nicht mehr 2-dimensional, sondern schon 3-dimensional. Der Untergrund besteht aus MgO-Terrassen.  $U=1.5 \text{ V}$ ,  $I=50 \text{ pA}$  aufgenommen  
rechts:  $38 \times 40$  nm STM-Bild von  $0.2 \text{ \AA}$  Au/ $2.5 \text{ ML}$  MgO/Ag(001) nach Heizen auf 600 K. Erkennbar sind 3-dimensionale Au-Cluster mit hexagonalem Grundriss auf dem MgO-Film der Terrassen aufweist.  $U=1.5 \text{ V}$ ,  $I=33 \text{ pA}$ .

Atome eingeschränkt [146]. Abb. 5.14 zeigt STM-Bilder, aufgenommen bei Raumtemperatur, nach der Deposition von  $0.2 \text{ \AA}$  Au bei 60 K auf einen MgO-Film der Dicke  $2.5 \text{ ML}$ , einmal nach dem Tempern auf 300 K (links) und einmal nach dem Tempern auf 600 K (rechts). Das nach dem Tempern auf 300 K erhaltene STM-Bild zeigt kleine, 3-dimensionale Goldpartikel mit einem Durchmesser von  $1.5\text{--}3 \text{ nm}$  und einer Höhe von  $3.5\text{--}6 \text{ \AA}$ . Bei dieser Messserie konnten keine 2-dimensionalen Au-Cluster auf der Oberfläche des dünnen MgO-Films gefunden werden. Nach dem Tempern auf 600 K tritt wie erwartet ein starkes Sintern der Goldpartikel auf. Die Partikel haben einen Durchmesser von  $6\text{--}8 \text{ nm}$  und zeigen deutlich eine hexagonale Symmetrie, entsprechend wohl-facettierten Au-Clustern.

Die entsprechenden IRAS-Spektren von bei 70 K adsorbiertem CO der mit geladenen Goldatomen präparierten Proben sind in Abb. 5.15 für dicke ( $30 \text{ ML}$ , links) und dünne ( $2.5 \text{ ML}$ , rechts) MgO-Filme dargestellt. Die Ergebnisse für die unterschiedlichen Film-Dicken sind qualitativ identisch. Direkt nach dem Aufdampfen des Goldes bei 70 K (jeweils unterstes Spektrum) sind vier IR-Banden erkennbar. Bei der höchsten Frequenz

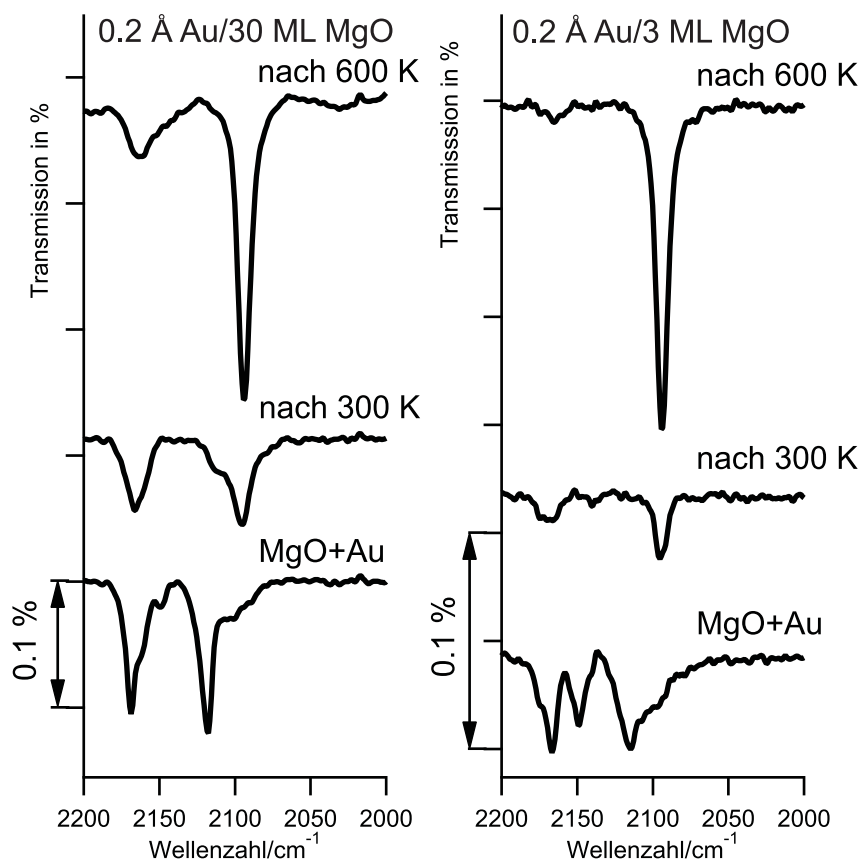


Abb. 5.15: links: IR-Spektren von 0.2 Å Au/30 ML MgO/Ag(001) bei 70 K mit einer Sättigungsbelegung von CO a) direkt nach Deposition des Au, b) nach Aufheizen auf 300 K, c) nach Aufheizen auf 600 K

IR-Spektren von 0.2 Å Au/3 ML MgO/Ag(001) bei 75 K mit einer Sättigungsbelegung von CO a) direkt nach Deposition des Au, b) nach Aufheizen auf 300 K , e) nach Aufheizen auf 600 K

( $2170\text{ cm}^{-1}$ ) wird das Signal des auf den niedrig koordinierten Kationen des MgO-Films adsorbierten CO detektiert. Eine weitere Bande ist bei  $2150\text{ cm}^{-1}$  erkennbar, welches bei den oben gezeigten SFG-Spektren nie detektiert wurde. Die Frequenz entspricht der von CO auf positiv geladenen Goldatomen oder -clustern [155]. Im Bereich  $2120\text{--}2100\text{ cm}^{-1}$  sind ein schmalbandiges Signal bei  $2115\text{ cm}^{-1}$  und eine relativ breite Bande bei  $2100\text{ cm}^{-1}$  zu sehen, die der CO-Adsorption auf neutralen Au-Partikeln zuzuordnen ist. Es sollte erwähnt werden, dass bei den SFG-Messungen für Au auf Ag(001) ebenfalls ein Signal bei  $2115\text{ cm}^{-1}$  detektiert wurde. Da in der in Abb. 5.15 dargestellten Messerie diese Bande jedoch sowohl beim dicken als auch beim dünnen Film auftritt, kann davon ausgegangen werden, dass es sich hierbei um Goldpartikel handelt, die sich auf der MgO-Oberfläche befinden.

Nach einem Heizschritt auf 300 K vereinfacht sich das Spektrum deutlich. Die Bande bei  $2150\text{ cm}^{-1}$ , die dem CO auf positiv geladenem Au zugeordnet wurde, ist nicht mehr erkennbar und im Bereich um  $2100\text{ cm}^{-1}$  ist der höherfrequente Signalanteil fast verschwunden. Beide Veränderungen sind durch das thermische Sintern der Partikel zu erklären. Erhöhung der Temperatur auf 600 K führt, wie schon mit STM festgestellt, zur Bildung wohl facettierter Au-Cluster mit einheitlichen CO-Adsorptionsplätzen. Die entsprechenden IRAS-Spektren zeigen dementsprechend schmalbandige CO-Signale bei etwa  $2095\text{ cm}^{-1}$ , die der Adsorption des CO auf den Kantenplätzen der Au-Cluster zugeordnet werden kann.

### 5.2.3 2-dimensionale Au-Cluster auf dünnen MgO-Filmen

Da die Deposition von positiv geladenen Au-Atomen zum Wachstum von drei-dimensionalen Au-Partikeln führt, wurde in einer weiteren Serie von Experimenten das Gold regulär, also in neutraler Form, aufgebracht. Es wurde dabei im Vergleich zum oben beschriebenen Experiment eine kleinere Goldbedeckung ( $0.1\text{ Å}$ ) gewählt.

Abb. 5.16 zeigt ein STM-Bild, das nach der Deposition von  $0.1\text{ Å}$  Au auf einen 2.5 ML dünnen MgO-Film bei 60 K und anschließendem Erwärmen auf Raumtemperatur erhalten wurde. Im Vergleich zu Abb. 5.14 zeigen sich deutliche Unterschiede. Die scheinbare Höhe der Cluster beträgt  $2\text{ Å}$ , was einer einzelnen Au-Monolage entspricht. Zusätzlich ist auffallend, dass die Partikel scheinbar eine innere Struktur besitzen. Dies ist kein geometrischer Effekt, sondern auf die Abbildung der elektronischen Struktur der negativ geladenen, zweidimensionalen Partikel, in denen sich sogenannte „quantum well states“ ausbilden können, zurückzuführen [171].

Es konnte also mit Hilfe des STM die Bestätigung erbracht werden, dass in dem hier durchgeführten Experiment zwei-dimensionale Au-Cluster auf der Oberfläche von dünnen MgO-Filmen erzeugt werden können.

Unter den gleichen experimentellen Bedingungen wurden CO-Adsorptionsexperimente

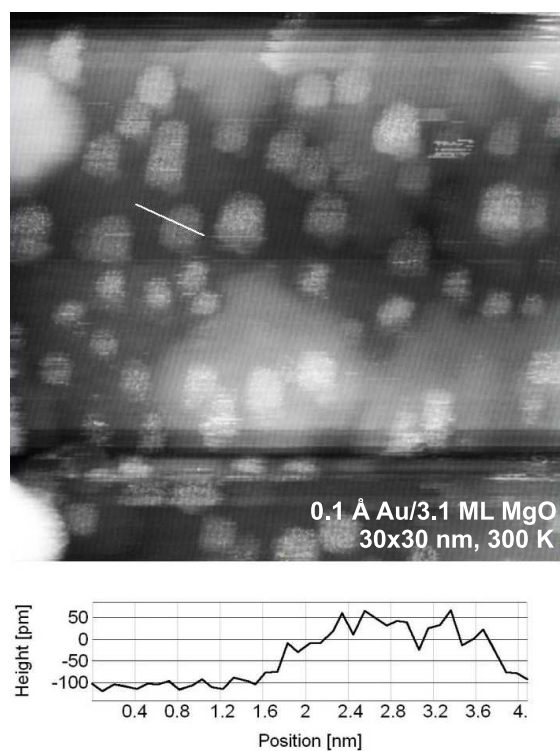


Abb. 5.16: 30x30 nm STM-Bild von 0.1 Å Au/3.1 ML MgO/Ag(001) bei 300 K und dazugehöriges Höhenprofil. Zu erkennen sind 2-dimensionale Au-Cluster, die eine Höhe weniger als 2 Å aufweisen.  $U=0.5$  V,  $I=100$  pA.

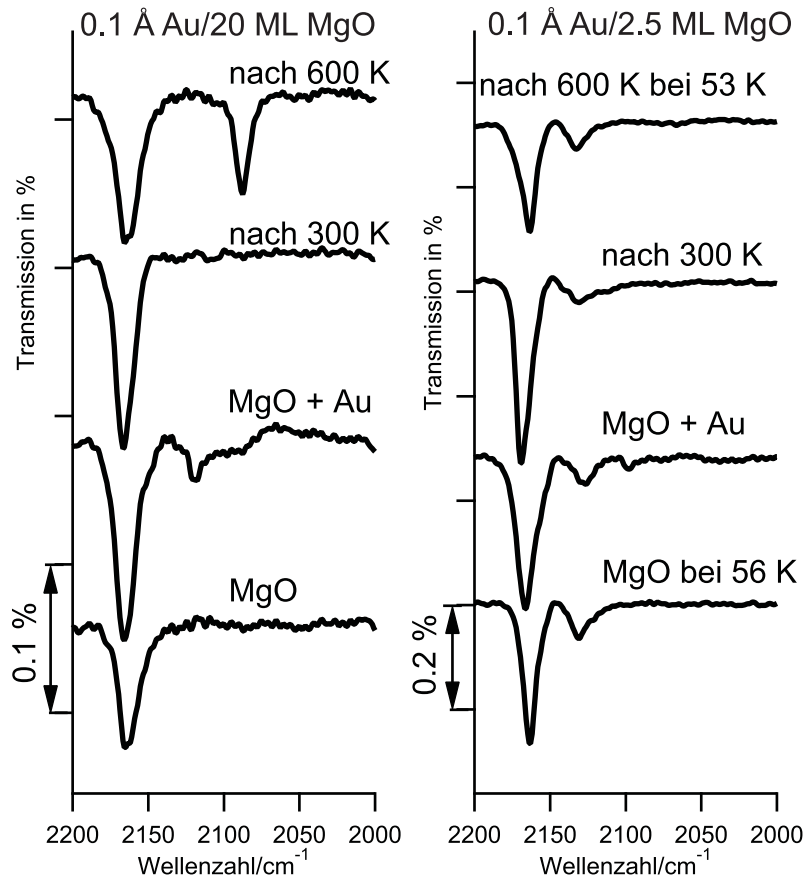


Abb. 5.17: links: IR-Spektren von CO auf 0.1 Å Au/20 ML MgO/Ag(001). Heizserie mit Neu-  
belegung bei 60 K , a) MgO noch ohne Au, b) direkt nach Au-Deposition, c)  
nach Heizen auf 300 K, d) nach Heizen auf 600 K  
rechts: IR-Spektren von CO auf 0.1 Å Au/2.5 ML MgO/Ag(001). Heizserie mit Neu-  
belegung bei 60 K , a) MgO noch ohne Au gemessen bei 56 K, b) direkt nach Au-  
Deposition, Messung bei 60 K, c) nach Heizen auf 300 K, Messung bei 60 K

mit IRAS durchgeführt, um einen spektroskopischen Beweis für negativ geladene 2D-Cluster zu erhalten. In Abb. 5.17 sind die entsprechenden Spektren für 0.1 Å Au auf einem dicken (20 ML MgO, rechts) und einem dünnen (2.5 ML, links) MgO-Film gezeigt. Für den frisch aufgetragenen MgO-Film (jeweils unteres Spektrum) wurde wieder ein Bande bei  $2170\text{ cm}^{-1}$  erhalten, die der Adsorption des CO auf dem MgO-Film zuzuordnen ist. Für den dünnen MgO-Film ist zusätzlich eine Bande bei  $2140\text{ cm}^{-1}$  erkennbar, die von der Adsorption von CO-Molekülen auf freien Ag(001)-Flächen stammt. Nach dem Aufdampfen des Au erkennt man bei beiden Filmen schwache Signale im Bereich  $2100\text{--}2120\text{ cm}^{-1}$ , also in der Region, wo CO auf neutralen Au-Partikeln zu erwarten ist. Nach dem Heizen auf 300 K ist in beiden Fällen kein deutliches Signal zu erkennen, was im Einklang mit den im vorigen Kapitel präsentierten SFG-Messungen ist und höchstwahrscheinlich auf eine veränderte Adsorptionsgeometrie auf den bei dieser Temperatur

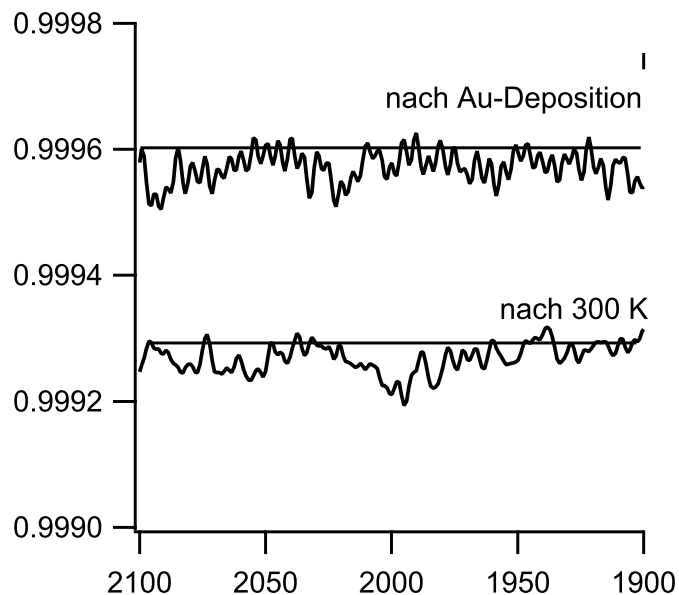


Abb. 5.18: Vergrößerte Darstellung des Bereiches in dem Resonanzen von CO auf negativ geladenen Au-Clustern zu erwarten wäre

gesinterten Au-Partikeln zurückzuführen ist. Nach dem Heizen auf 600 K ist für Au auf dem 20 ML dicken MgO-Film ein deutliches CO-Signal bei  $2090\text{ cm}^{-1}$  erkennbar, hervorgerufen von der CO-Adsorption auf wohl-facettierten Au-Partikeln. Im Gegensatz dazu ist auf dem dünnen Film kein Au-spezifisches IRAS-Signal erkennbar, was darauf schließen läßt, dass Au durch die freien Ag(001)-Flächen in das Substrat diffundiert ist.

In Abb. 5.18 ist der spektrale Bereich zwischen  $2100$  und  $1900\text{ cm}^{-1}$  für Au auf dem dünnen MgO-Film direkt nach der Deposition und nach Heizen auf 300 K vergrößert dargestellt. Dies ist der Wellenzahlen-Bereich, in dem die Schwingung von CO auf negativ geladenen Au-Clustern zu erwarten wäre. Man erkennt, dass ein sehr schwaches CO-Signal direkt nach dem Aufdampfen bei  $2025\text{ cm}^{-1}$ , und nach dem Heizen auf 300 K bei  $2000\text{ cm}^{-1}$  zu erkennen ist. Es muß an dieser Stelle jedoch gesagt werden, dass es in einer Reihe von Experimenten nicht gelang, in diesem Bereich reproduzierbar CO-Signale zu detektieren. Eine Zuordnung dieser Banden zur CO-Adsorption auf den negativ geladenen, zweidimensionalen Au-Partikeln ist zwar möglich, aufgrund der ungenügenden Reproduzierbarkeit jedoch spekulativ.

### 5.3 Zusammenfassung

Mithilfe verschiedener Techniken wurde versucht nachzuweisen, dass Au auf dünnen MgO-Filmen auf Ag(001) negativ geladen ist.

Ein indirekter Beweis konnte erbracht werden, indem die 2-dimensionale Struktur, die



schon in [136] bei tiefen Temperaturen gemessen wurde, nun auch mittels Raumtemperatur-STM gemessen wurde.

Der Nachweis mithilfe von Schwingungsspektroskopien, die eine Verschiebung der Schwingungsfrequenz von CO aufgrund von Ladungstransfer messen könnten, gelang nicht. Dies hat vermutlich drei Gründe, die in [172] aufgeführt werden:

- Die Anzahl an Goldatomen die einen solchen Effekt aufweisen, ist im Vergleich zum Gesamtmenge an Gold gering, da nur Atome mit einer niedrigen Koordination dies tun.
- Die Cluster haben verschiedene Größen. Dies führt dazu, dass die Größe der Verschiebung variiert und Schwingungsfrequenzen von  $2050\text{-}2120\text{ cm}^{-1}$  auftreten. Dieser Bereich überlappt mit dem Bereich der normalen ungeladenen CO-Moleküle.
- Die CO-Moleküle adsorbieren nicht senkrecht zur Oberfläche, sondern sind geneigt. Dies führt aufgrund der Oberflächenauswahlregel dazu, dass sich die Intensität der Schwingung weiter verringert.

Insgesamt führen diese drei Effekte dazu, dass eine Verschiebung der Schwingungsfrequenz nicht nachweisbar ist.

Eine Erhöhung der Au-Beladung schafft keine Abhilfe, da dies dazu führt, dass die entstehenden Cluster 3-dimensional werden.

Ein Nachweis dafür, dass CO an 2-dimensionalen, geladenen Clustern an der Peripherie adsorbiert, konnte vor kurzem in der Gruppe um N. Nilius in der Abteilung Chemische Physik des Fritz-Haber-Institutes erbracht werden.

Mit Hilfe eines Tieftemperatur-STM, das im spektroskopischen Modus betrieben wurde, konnte das inelastische Tunnelsignal der frustrierten Rotation von CO-Molekülen nachgewiesen werden [173](Abb. 5.19).

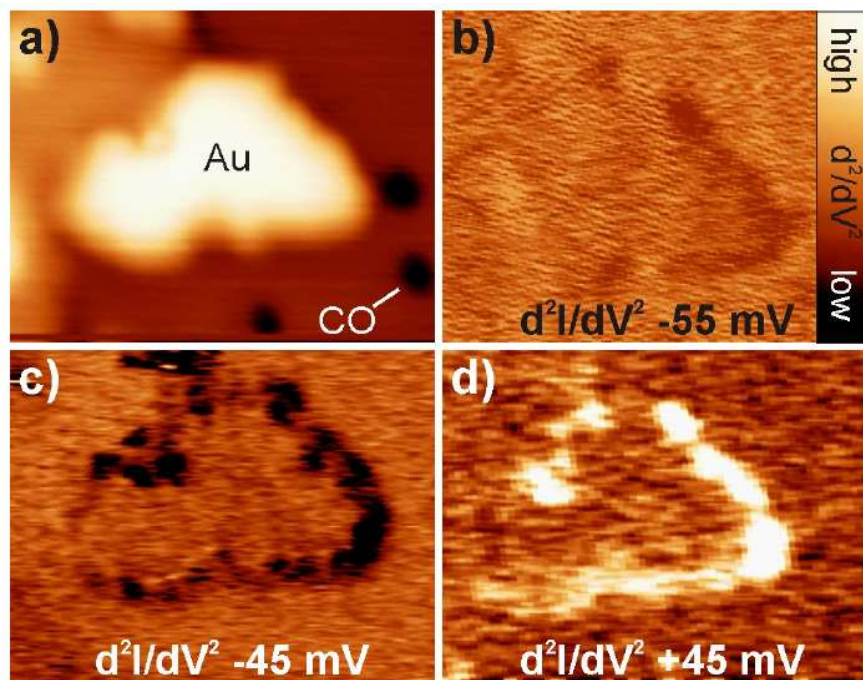


Abb. 5.19: a) topographisches STM Bild, b-d) Bilder der zweiten Ableitung einer flachen Au-Insel, mit CO gesättigt ( $7.0 \times 5.5 \text{ nm}$ ,  $10 \text{ pA}$ ). Da die Spitze metallisch ist, werden die CO-Moleküle auf der Au-Insel nicht aufgelöst, führen aber zu einem Energieverlust am Inselrand (c,d). Der Energieverlust tritt nicht auf, wenn die Spannung nicht der CO-Resonanz entspricht. Aus [173]

## 6 Messungen zur CO-Adsorption auf Au-Pd-Legierungspartikeln

Die Zugabe eines weiteren Metalls wie z.B. Ag, Cu, Pd oder Pt kann einen starken Einfluss auf die katalytischen Eigenschaften von Au-Teilchen haben [174–180], zum einen aufgrund des Ligandeneffekts, d.h. einer veränderten elektronischen Situation durch Fremdatome, zum anderen aufgrund des Ensembleffekts, d.h. aufgrund von strukturellen Adsorptionsunterschieden.

Gemischte Au-Pd-Teilchen im speziellen spielen schon seit langer Zeit eine Rolle in der Herstellung von Chemikalien, sie dienen z.B. als Katalysator bei der Herstellung von Vinylacetat [181–183], bei der selektiven Oxidation von Alkoholen und Alkenen [184–188], bei der Hydrierung von Kohlenwasserstoffen [189–191], bei der Oxidation von CO [192, 193] und bei der Herstellung von Wasserstoffperoxid ( $H_2O_2$ ) [175, 194, 195]. Auch in Wasserstoffzellen [196] und bei der Abgasreinigung [197] sind sie zu finden. Die Zugabe von Au zu Pd verändert dabei die katalytische Aktivität, Selektivität und die Stabilität.

Die Messungen von Au-Pd-Modellsystemen wurden dabei zum einen auf Kristallen der reinen Metalle, auf die das andere Metall aufgebracht wird, durchgeführt [198], zum anderen sind auch viele Studien von gemischten Au-Pd-Teilchen auf Metallen und Oxidträgern in der Literatur beschrieben, z.B. auf Mo(110) [199, 200],  $TiO_2$  [201],  $Al_2O_3$  [202],  $SiO_2$  [203, 204] und  $CeO_2$  [205, 206]. Für die Herstellung von Vinylacetat tritt die höchste katalytische Aktivität in Verbindung mit einer relativ geringen Anzahl an Pd-Atomen an der Oberfläche auf. Aufgabe der Au-Atome scheint die Trennung der Palladiumatome zu sein, da ansonsten ein Ensembleffekt auftritt, der die Reaktion behindert [181].

In diesem Kapitel werden SFG- und TPD-Untersuchungen zu Au-Pd-Legierungspartikeln auf MgO(001) als Substrat vorgestellt. Der Einfluss der Depositionsreihenfolge, entweder Kodeposition oder sequentielle Deposition, auf das Segregationsverhalten von Au wurde im Detail untersucht. Zusätzlich wurden Untersuchungen mit verschiedenen Au-Beladungen (0.4 Å–2 Å) bei gleichbleibender Pd-Beladung (2 Å) durchgeführt, wobei die Metalle kodeponiert wurden.

## 6.1 Präparation

Die reinen Metalle Au und Pd bzw. Mischungen der beiden wurden auf einem dünnen MgO(001)-Film, der auf einer Ag(001)-Oberfläche gewachsen wurde, deponiert. Die Präparation des MgO-Films wurde nach der gleichen Prozedur wie in Abs. 4.1 erläutert, durchgeführt. In den hier beschriebenen Experimenten wurden ausschließlich MgO-Filme mit einer Schichtdicke von 40 Å ( $\sim 20$  ML) verwendet.

Die Deponierung der Metalle wurde bei 300 K durchgeführt. Für die Herstellung von Legierungspartikeln wurden die Metalle entweder sequentiell oder durch paralleles Aufdampfen (Kodeposition) auf die Oberfläche aufgebracht. Die Herstellung von Legierungspartikeln unterschiedlicher Zusammensetzung erfolgte dabei, indem bei konstanter Pd-Bedeckung (2 Å) die Gold-Bedeckung variiert wurde (von 0.4 Å bis 2 Å). Die Goldverdampfungsrate wurde mit einer Schwingquarzwage so geeicht, dass die Aufdampfzeiten für Pd und Au jeweils gleich waren. SFG- und TPD-Messungen mit CO als Sondenmolekül wurden für die bei 300 K frisch deponierten Partikel als auch nach einem Heizschritt auf 600 K, der zum Sintern der Partikel und zur Oberflächensegregation des Au führt, erhalten. Die gezeigten SFG-Spektren wurden entweder bei konstantem CO-Hintergrunddruck von  $10^{-6}$  mbar oder nach CO-Vorbelegung (10 L) bei einer Proben temperatur von 90 K aufgenommen. In den Spektren sind die SFG-Rohdaten als Kreise dargestellt, das Ergebnis der Spektrenanpassung als durchgezogene Linie. Die TPD-Spektren wurden nach Belegung der Probe mit 10 L CO bei 100 K mit einer Heizrate von 1 K/s erhalten. Die dargestellten Spektren zeigen jeweils Desorptionskurven der bei 300 K frisch präparierten und nach einem Heizschritt auf 600 K getemperten Partikel. Ein wiederholtes Heizen der Proben auf 600 K führt zu keinen merklichen Veränderungen der Desorptionsspektren.

## 6.2 Reine Metalle

Um die Ergebnisse der Legierungspartikel interpretieren zu können ist es notwendig, zunächst die Eigenschaften der reinen Metallpartikel auf der MgO(001)-Oberfläche zu kennen. Im Folgenden werden daher SFG- und TPD-Ergebnisse zu Au- und Pd-Partikeln vorgestellt, die unter den gleichen Bedingungen wie die später zu besprechenden Legierungspartikel präpariert wurden.

### 6.2.1 Pd-Teilchen

Abb. 6.1a zeigt TPD-Spektren von 2 Å Pd/40 Å MgO/Ag(001).

Drei verschiedene Regionen sind zu unterscheiden: unterhalb von 200 K, zwischen 200 und 350 K und über 350 K. Der Peak über 350 K mit einem Maximum bei 455 K ist von

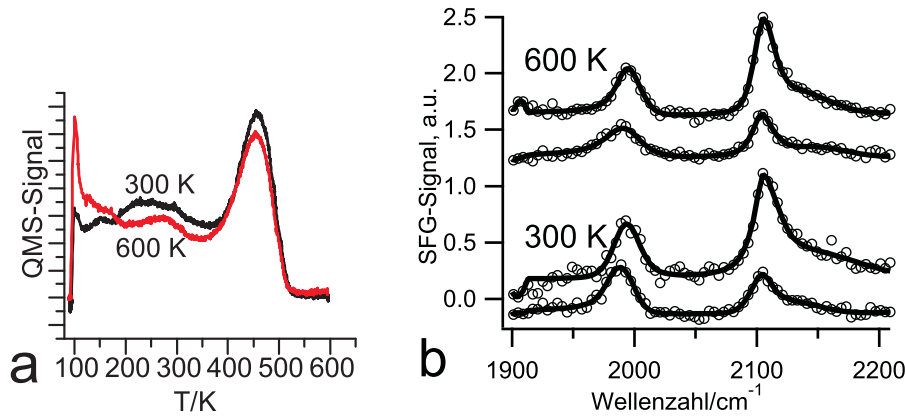


Abb. 6.1: 2 Å Pd auf 40 Å MgO/Ag(001)

- a) TPD-Spektren nach der Deposition bei 300 K und nach 600 K
- b) SFG-Spektren gemessen bei 100 K, frisch und nach Heizen auf 600 K, untere Linie ist mit Sättigungsbelegung CO, obere bei Hintergrund von  $10^{-6}$  mbar CO.

Anfang an sehr ausgeprägt und verliert durch das Heizen auf 600 K im ersten Schritt etwas an Intensität. Insgesamt gleichen die Spektren schon bekannten Spektren von Pd auf anderen Oxidsubstraten [207], der Peak bei 450 K wird der Adsorption von CO an hollow-Plätzen zugeordnet. Die Region unterhalb von 200 K wird durch den Heizschritt verstärkt, was durch das Sintern der Partikel und eine damit verbundene größere MgO-Oberfläche erklärt wird. Es zeigt sich ein Peak bei 165 K, der on-top-gebundenem CO zugeordnet werden. Im Bereich zwischen 200 und 350 K, der bridge-Plätzen zugeordnet wird, zeigt sich anfangs eine breite Desorption, die vermutlich aus mehreren Peaks besteht, nach dem Heizschritt ist ein breiter schwacher Peak zu erkennen, der bei 272 K liegt.

Abb. 6.1b zeigt die zugehörigen SFG-Spektrum mit Fits. Zwei Signale bei 1989 und  $2105 \text{ cm}^{-1}$  treten auf, die als bridge- bzw. on-top-Signale gedeutet werden und etwa gleiche Intensität haben. Bei Durchführung des Spektrums mit höherem Hintergrunddruck von  $10^{-6}$  mbar CO verschiebt sich das bridge-Signal leicht auf etwa  $1993 \text{ cm}^{-1}$  und wird etwas stärker, das on-top-Signal behält seine Position, gewinnt aber deutlich an Intensität. Das nächste Spektrum zeigt die Probe nach einem Heizschritt auf 600 K und anschließender Neudosierung von 10 L CO bei 100 K, das Signal bei  $2105 \text{ cm}^{-1}$  ist nun etwas stärker als das Signal bei  $1989 \text{ cm}^{-1}$ . Bei einer Messung mit einem Hintergrunddruck von  $10^{-6}$  mbar CO nimmt das höherfrequente Signal wieder deutlich an Intensität zu, das niederfrequente nimmt leicht zu und verschiebt sich zu  $1993 \text{ cm}^{-1}$ . Dies wird durch die bei Messung im CO-Hintergrund erhöhte CO-Bedeckung der Pd-Partikel erklärt. Beim  $2105 \text{ cm}^{-1}$ -Signal tritt vor allem bei hohen Drücken auch eine kleine Schulter zu höheren Wellenzahlen bei etwa  $2150 \text{ cm}^{-1}$  auf, die vermutlich auf die Adsorption von CO auf MgO zurückzuführen ist.

### 6.2.2 Au-Teilchen

In Abb. 6.2 sind zum Vergleich CO-TPD- und SFG-Spektren von 2 Å Au/40 Å MgO-/Ag(001) dargestellt.

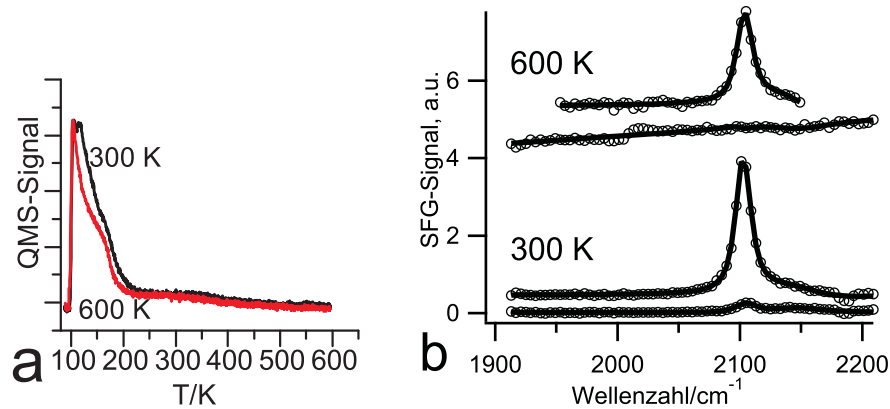


Abb. 6.2: 2 Å Au auf 40 Å MgO/Ag(001)

- a) TPD-Spektren nach der Deposition bei 300 K und nach 600 K
- b) SFG-Spektren gemessen bei 100 K, frisch und nach Heizen auf 600 K, untere Linie ist mit Sättigungsbelegung CO, obere bei Hintergrund von  $10^{-6}$  mbar CO.

Das direkt nach der Deposition erhaltene TPD-Spektrum (Abb. 6.2a) zeigt einen breiten Desorptionspeak zwischen 100 und 200 K. Nach dem Heizen auf 600 K sind zwei Desorptionskomponenten bei 120 und 170 K zu erkennen. Die TPD-Spektren sind vergleichbar mit den in Abschnitt 5.1.2 gezeigten Daten und sind auf die Adsorption von CO an niedrigkoordinierten Plätzen auf den Au-Partikeln zurückzuführen.

Die entsprechenden SFG-Spektren sind in Abb. 6.2b dargestellt. Das direkt nach der Deposition von Au und Vorbelegung mit 10 L CO erhaltene Spektrum weist nur ein schwaches Signal bei  $2105\text{ cm}^{-1}$  auf, das durch Druckerhöhung stark an Intensität gewinnt und zu  $2101\text{ cm}^{-1}$  verschoben wird. Die geringe Intensität im ersten Spektrum lässt sich durch die geringe Bindungsenergie des CO auf Au erklären. Die Laserstrahlen bewirken eine lokale Erwärmung der Probe, was zur Desorption von CO führt. Der Heizschritt auf 600 K führt dazu, dass nur bei hohem Druck ein Peak erkennbar ist, welcher bei  $2105\text{ cm}^{-1}$  liegt, ohne Hintergrunddruck ist kein Peak detektierbar. Das Fehlen des Signals auf der mit CO vorbelegten Probe ist ein Indiz dafür, dass die Au-Partikel durch das Heizen auf 600 K sintern und somit weniger niedrigkoordinierte Adsorptionsplätze zur Verfügung stehen. Das Sintern ist auch im TPD-Spektrum anhand der Verschiebung der Desorptionmaxima zu niedrigeren Temperaturen hin erkennbar.

Zusammenfassend kann man für die reinen Metalle also folgendes sagen: Es lässt sich feststellen, dass keine wesentliche Veränderung durch das Heizen auftritt. Die Spektren gleichen solchen auf anderen Oxiden [202,204] und auf Einkristalloberflächen [200]. Es

treten nur leichte Veränderungen der Morphologie durch Sintern der Teilchen, vor allem bei den Au-Teilchen auf.

## 6.3 Gemischte Teilchen

Bei der Präparation der Legierungspartikel wurde die Pd-Bedeckung konstant bei 2 Å belassen und der Goldanteil variiert. Im ersten Teil dieses Abschnitts wird der Einfluss der Depositionsreihenfolge auf die Oberflächeneigenschaften der Legierungspartikel behandelt. Es wurden Bedeckungen von 2 Å Pd und 0.4 Å Au verwendet, wobei die Metalle sowohl gleichzeitig (Kodeposition) als auch hintereinander auf die MgO(001)-Oberfläche aufgebracht wurden. Im zweiten Teil dieses Abschnitts wird dann ausführlich die Variation der Goldbeladung bei Kodeposition behandelt.

### 6.3.1 Einfluss der Depositionsreihenfolge

#### Kodeposition

Bei der Kodeposition wurden die Metalle gleichzeitig bei einer Substrattemperatur von 300 K auf die MgO(001)-Oberfläche aufgedampft. Im Vergleich zu den reinen Pd-Partikeln führt die Beimischung einer geringen Menge Gold zu Veränderungen im CO-Adsorptionsverhalten.

In Abb. 6.3 sind TPD- und SFG-Spektren von Partikeln der Zusammensetzung 2 Å Pd+0.4 Å Au dargestellt.

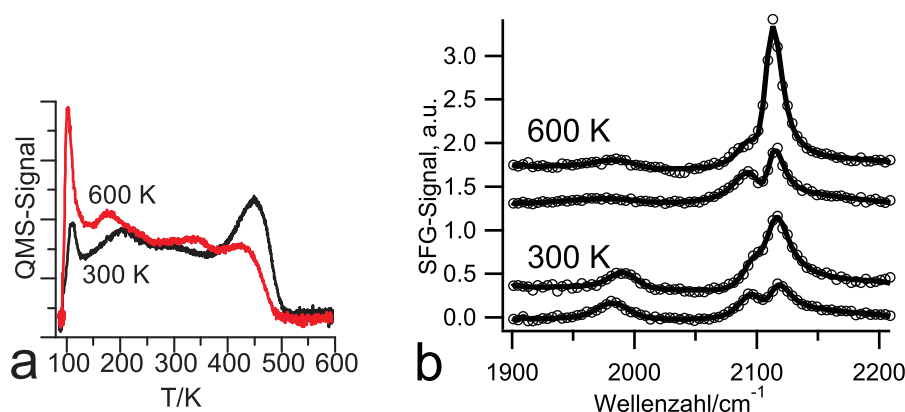


Abb. 6.3: 2 Å Pd+0.4 Å Au auf 40 Å MgO/Ag(001)

- a) TPD-Spektren nach der Deposition bei 300 K und nach 600 K
- b) SFG-Spektren gemessen bei 100 K, frisch und nach Heizen auf 600 K, untere Linie ist mit Sättigungsbelegung CO, obere bei Hintergrund von  $10^{-6}$  mbar CO.

Für die frisch deponierten Partikel erhält man wieder ein TPD-Spektrum mit einem deutlichen Desorptionsmaximum bei 450 K, das jedoch verglichen mit den reinen Pd-

Partikeln eine geringere Intensität aufweist (Abb. 6.3a). Nach einem Heizschritt auf 600 K ist beim 2. Durchlauf dieser Peak stark abgeschwächt, man beobachtet jedoch zusätzlich einen Anstieg des CO-Signals im Bereich unter 200 K, welcher der Desorption von Au-Plätzen zugeordnet wird.

Die entsprechenden SFG-Spektren in Abb. 6.3b zeigen ebenfalls ein verändertes Bild. Bereits das Spektrum direkt nach dem Aufdampfen weist einen Unterschied zum reinen Pd auf, es sind insgesamt drei Signale zu erkennen. Das Signal bei  $1981\text{ cm}^{-1}$  wird wieder der bridge-Spezies auf Pd zugeordnet. Um  $2100\text{ cm}^{-1}$  herum treten zwei Signale auf, die bei  $2093$  und  $2117\text{ cm}^{-1}$  liegen und on-top-gebundenem CO auf Pd und Au zugeordnet werden. Im Vergleich zu den reinen Pd-Teilchen hat sich das Verhältnis der Signalamplituden zugunsten der on-top-Spezies verschoben. Eine Erhöhung des Hintergrunddrucks auf  $10^{-6}$  mbar führt wieder zu einer Verschiebung des niedrigfrequenten Signals auf  $1989\text{ cm}^{-1}$  und zu einer Verstärkung der Intensitäten im Bereich um  $2100\text{ cm}^{-1}$ , wobei das  $2117\text{ cm}^{-1}$ -Signal mehr verstärkt wird. Nach dem Heizschritt auf 600 K und erneuter Dosierung bei 100 K wird die bridge-Spezies bei  $1981\text{ cm}^{-1}$  nicht mehr detektiert. Im Bereich um  $2100\text{ cm}^{-1}$  ist die Amplitude des Signals bei  $2117\text{ cm}^{-1}$  im Vergleich zum Signal bei  $2093\text{ cm}^{-1}$  größer geworden. Eine Druckerhöhung hat hier den Effekt, dass nur noch ein Signal mit einem Maximum bei  $2113\text{ cm}^{-1}$  zu sehen ist, mit einer kleinen Schulter zu niedrigen Wellenzahlen. Die relative Verstärkung ist größer als im Falle des ungeheizten Films.

Die in Abb. 6.3 präsentierten Ergebnisse deuten darauf hin, dass bereits nach dem Aufdampfen ein Teil der Oberfläche der Partikel mit Goldatomen belegt ist und der Anteil aufgrund des Heizens auf 600 K durch Segregation des Goldes aus dem Inneren der Partikel noch erhöht wird. Dies kann vor allem aus den SFG-Spektren durch die Anwesenheit von zwei on-top-Signalen und dem Verschwinden des bridge-Signals nach dem Heizen geschlossen werden.

Die starke CO-Druckabhängigkeit der Amplitude des höherfrequenten on-top-Signals ist ein deutlicher Hinweis darauf, dass dieses der CO-Adsorption auf den Goldatomen der Partikel zuzuordnen ist. Einen eindeutigen Beweis dafür kann man durch die Messung der Temperaturabhängigkeit der Signale erhalten, da CO auf Au viel schwächer gebunden ist als auf Pd. Zu diesem Zweck wurden die bei 300 K präparierten Partikel bei einem konstantem CO-Hintergrunddruck von  $1 \times 10^{-6}$  mbar von anfangs 100 K schrittweise auf verschiedene Temperaturen geheizt und bei diesen gemessen, bis zu einer Temperatur von 350 K, bei der kein Signal mehr detektiert werden konnte (Abb. 6.4).

Die erste Messung bei 100 K zeigt das schon oben erwähnte Spektrum mit den Signalen bei  $1993\text{ cm}^{-1}$ ,  $2105$  und  $2121\text{ cm}^{-1}$ . Das bridge-Signal, anfangs bei  $1985\text{ cm}^{-1}$ , verschiebt sich während des Heizens aufgrund geringer werdender Dipol-Abstossung zu



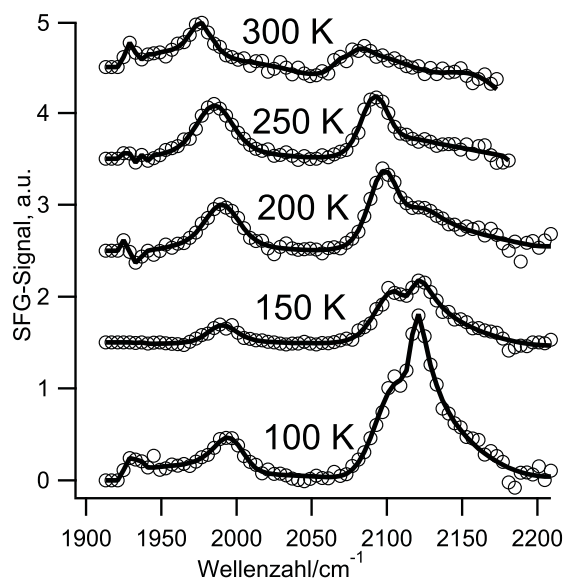


Abb. 6.4: SFG-Spektren einer Temperaturserie von  $2 \text{ \AA Pd} + 0.4 \text{ \AA Au} / 40 \text{ \AA MgO} / \text{Ag}(001)$  bei  $1 \times 10^{-6} \text{ mbar CO}$  und den angegebenen Temperaturen

niedrigeren Wellenzahlen und verliert erst ab einer Temperatur von 300 K etwas an Intensität. Die beiden on-top-Signale zeigen ein anderes Verhalten. Das höherfrequente Signal wird schon bei 150 K deutlich kleiner und ist ab 250 K nicht mehr zu detektieren. Die Amplitude des niederfrequenten Signals bleibt bis 200 K etwa gleich. Bei 250 K und 300 K nimmt seine Amplitude ab und seine Resonanzposition verschiebt sich zu kleineren Wellenzahlen. Aufgrund der beobachteten Temperaturabhängigkeit der on-top-Signale kann das höherfrequente der beiden eindeutig linear gebundenem CO auf Au-Plätzen zugeordnet werden.

Die Verschiebung der Streckfrequenz von linear gebundenem CO auf Pd von  $2105 \text{ cm}^{-1}$  im Fall der reinen Pd-Partikel zu  $2093 \text{ cm}^{-1}$  bei den Legierungspartikeln kann auf einen elektronischen Effekt (Ligandeneffekt) durch die Anwesenheit von benachbarten Au-Atomen zurückgeführt werden. Zusätzlich zum Ligandeneffekt wirkt sich der zusätzliche Oberflächenanteil von Au nach dem Heizen auf 600 K auf die Besetzung von bridge-Plätzen aus (Ensembleeffekt), was deutlich aus dem unterschiedlichen Besetzungsverhältnis von on-top- und bridge-Plätzen bei den frisch präparierten und getemperten Partikeln, als auch den reinen Pd-Partikeln erkennbar ist.

### Sequentielle Deposition

Ergänzend wurden Experimente durchgeführt, bei denen die Metalle nicht gleichzeitig sondern nacheinander aufgebracht wurden, was einen besseren Vergleich mit den in der Literatur beschriebenen Experimenten erlaubt.

Als Mischungsverhältnis wurde wie bei der Kodeposition  $2 \text{ \AA Pd}$  und  $0.4 \text{ \AA Au}$  ge-

wählt.

In Abb. 6.5 sind CO-TPD- und SFG-Spektren von einer Probe dargestellt, die durch sequentielle Deposition von 0.4 Å Au (als erstes) und 2 Å Pd (als zweites) bei 300 K präpariert wurde.

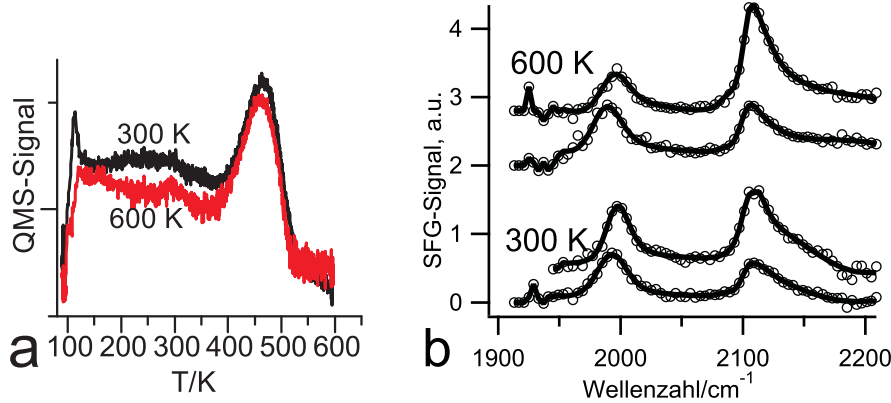


Abb. 6.5: 2.0 Å Pd auf 0.4 Å Au auf 40 Å MgO/Ag(001)

- a) TPD-Spektren nach der Deposition bei 300 K und nach 600 K
- b) SFG-Spektren gemessen bei 100 K, frisch und nach Heizen auf 600 K, untere Linie ist mit Sättigungsbelegung CO, obere bei Hintergrund von  $10^{-6}$  mbar CO.

Sowohl das TPD-Spektrum (Abb. 6.5a) als auch das SFG-Spektrum (Abb. 6.5b) der frisch präparierten Partikel weist nur geringe Unterschiede im Vergleich zu den reinen Pd-Partikeln auf. Auch das Heizen auf 600 K ändert an den CO-Adsorptionseigenschaften nichts wesentliches. Vor allem die bei der Kodelposition auftretende zweite on-top-Spezies und das Verschwinden der bridge-Spezies nach dem Heizen kann in diesem Fall nicht beobachtet werden. Es sollte allerdings angemerkt werden, dass der relative Anteil von on-top-Spezies im Vergleich zu den reinen Pd-Partikeln etwas höher ist, was darauf hindeutet, dass ein geringer Oberflächenanteil von Gold vorhanden ist. Eine Temperatur von 600 K scheint jedoch zu klein zu sein, um eine ausreichende Segregation der Goldatome zu bewirken.

Die Experimente mit umgekehrter Reihenfolge der Deposition, also zuerst 2 Å Pd und anschließend 0.4 Å Au, zeigen ein anderes Bild, dargestellt in Abb. 6.6. Direkt nach der Deposition ist hier im TPD zum einen der typische Pd-Peak bei 460 K zu sehen, daneben wird aber auch im Bereich unterhalb 200 K deutlich CO-Desorption detektiert, was auf die Anwesenheit von Gold hindeutet (Abb. 6.6a). Das Spektrum verändert sich durch das Aufheizen kaum, allenfalls der Peak bei 460 K wird schwächer.

Aus den TPD-Spektren lässt sich nicht eindeutig ablesen, ob Gold auf der Oberfläche der Pd-Partikel verteilt ist oder Pd- und Au-Partikel nebeneinander auf der MgO(001)-Oberfläche vorliegen. Das Fehlen des Pd-bridge-Signals im entsprechenden SFG-Spektrum (Abb. 6.6b) belegt jedoch eindeutig die Veränderung der Oberflächenei-

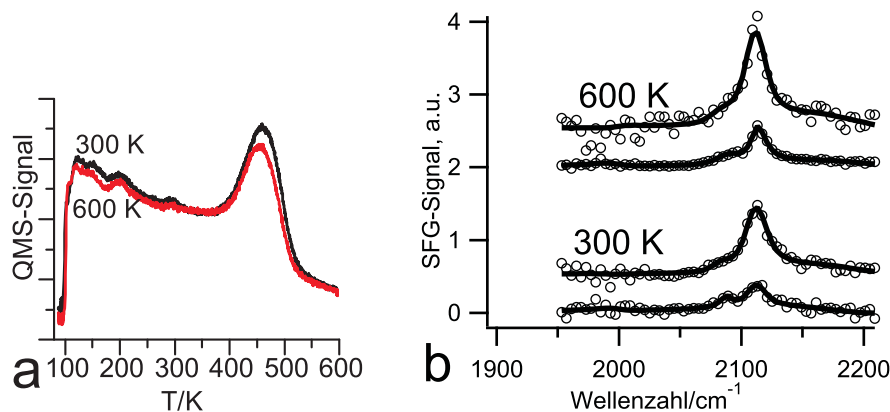


Abb. 6.6: 0.4 Å Au auf 2.0 Å Pd auf 40 Å MgO/Ag(001)

- a) TPD-Spektren nach der Deposition bei 300 K und nach 600 K  
 b) SFG-Spektren gemessen bei 100 K, frisch und nach Heizen auf 600 K, untere Linie ist mit Sättigungsbelegung CO, obere bei Hintergrund von  $10^{-6}$  mbar CO.

enschaften der Pd-Partikel durch die Anwesenheit von Gold. Die nach der sequentiellen Deposition von Pd und Au erhaltenen SFG-Spektren ähneln sehr stark den nach Kodeposition erhaltenen (Vgl. Abb. 6.6a und Abb. 6.3a) und enthalten CO-on-top-Signale von Pd als auch von Au. Interessanterweise ist nach der sequentiellen Deposition im TPD sowohl nach der Deposition als auch nach dem Heizen der Desorptionsspeak bei 450 K deutlich ausgeprägt, während bei der Kodeposition das Verschwinden des bridge-Signals im SFG-Spektrum auch mit einer deutlichen Reduktion des TPD-Peaks bei 450 K einhergeht. Eine mögliche Erklärung hierfür könnte in der unterschiedlichen Verteilung der Goldatome auf der Oberfläche der Partikel in den beiden Experimenten zu finden sein. Im Fall der sequentiellen Deposition erfolgt die Nukleation der Goldatome hauptsächlich auf den Defekt- und Kantenplätzen der Pd-Partikel, wodurch die CO-Adsorption auf Pd-bridge-Plätzen stark unterdrückt wird. Die regulären Facetten scheinen dagegen weniger stark betroffen zu sein, wodurch der Desorptionsspeak bei 450 K kaum beeinflusst wird. Im Gegensatz dazu sind bei der Kodeposition die Partikel bereits nach dem Aufdampfen in einem legierten Zustand. Die Segregation des Au durch das Tempern verläuft gleichmäßig über alle Bereiche der Partikeloberfläche, was die Reduktion von verfügbaren Pd-hollow-Plätzen und daher der Desorption bei 450 K zur Folge hat.

Die bei der sequentiellen Deposition nach dem Heizen kaum feststellbare Durchmischung der Partikel hängt mit der bei 600 K zu niedrigen Temperatur für das Tempern zusammen. Ein Vergleich mit entsprechenden Messungen für Au-Filme auf Pd(111) und Pd(100)-Einkristallen zeigt, dass eine merkbare Durchmischung erst ab Temperaturen  $>600$  K zu erwarten ist. Aufgrund der Tendenz des Ag(001)-Substrats bei höheren Temperaturen zu rekonstruieren, wurde jedoch davon abgesehen, Temperexperimente bei Temperaturen  $>600$  K zu wiederholen.

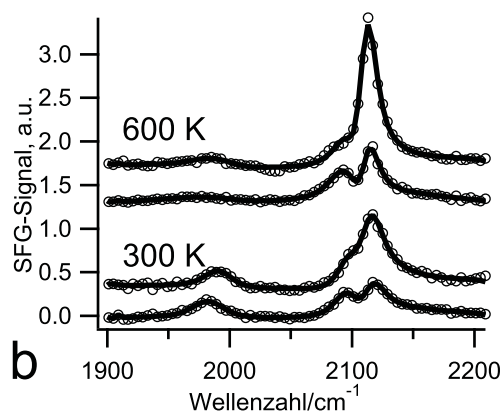
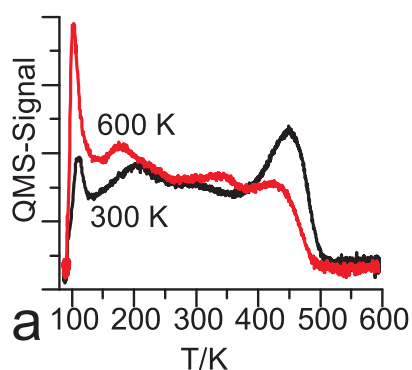
Die hier präsentierten Ergebnisse zeigen, dass bei gleichbleibendem Au/Pd-Verhältnis die verschiedenen Depositionsprozeden zu sehr unterschiedlichen Ergebnissen der CO-Adsorptionseigenschaften und daher der Oberflächenzusammensetzung der erhaltenen Partikel führen. Bei der sequentiellen Deposition überdeckt das zuletzt aufgedampfte Metall die ursprünglich vorhandenen Partikel und es ist nur sehr geringe Durchmischung feststellbar. Im Gegensatz dazu führt die Kodeposition zu Legierungspartikeln, die bereits bei einer Temperatur von 600 K zu einer deutlichen Segregation des Metalls mit geringerer Oberflächenenergie (Au) neigen. Ein weiterer Vorteil der Kodeposition ist, dass im Vergleich zur sequentiellen Deposition keine *core-shell*-Partikel im eigentlichen Sinn entstehen, sondern in den oberflächennahen Schichten mit Au angereicherte Pd-Partikel mit Au-Atomen auf Substitutionsgitterplätzen, ähnlich der Situation auf Oberflächen von Legierungseinkristallen. Hinsichtlich der Natur der aktiven Zentren dieser Oberflächen, isolierte oder benachbarte Pd-Atome, sollte diese Präparationsmethode daher zu erfolversprechenderen Ergebnissen führen.

### 6.3.2 Variation des Au-Anteils bei Kodeposition

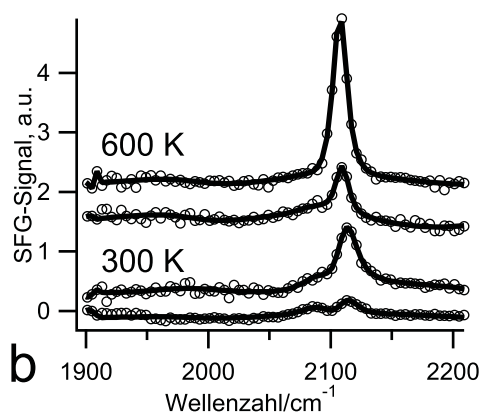
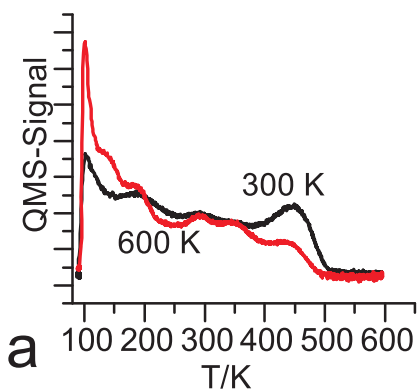
Im zweiten Teil dieses Abschnitts werden Ergebnisse zur CO-Adsorption auf Legierungspartikeln vorgestellt, die durch Variation der Goldbeladung (von 0.4 Å bis 2 Å) bei gleichbleibender Pd-Bedeckung (2 Å) mittels Kodeposition erhalten wurden. In Abb. 6.7 sind die TPD- und SFG-Spektren zusammengefasst dargestellt.

Nach der Präparation der Partikel bei 300 K erkennt man in allen TPD-Spektren deutlich den für Pd typischen Desorptionspeak bei 450 K. Wie zu erwarten war, nimmt die Intensität dieses Peaks mit steigender Au-Beladung ab, gleichzeitig tritt größere CO-Desorption im für Au typischen Bereich unterhalb 200 K auf. In den entsprechenden SFG-Spektren ist nur bei der kleinsten Au-Beladung (0.4 Å) die Pd-bridge-Spezies zu erkennen. Aufgrund der höheren Au-Beladung und des daraus resultierenden größeren Oberflächenanteils von Au ist dieses Signal bei höheren Au-Beladungen nicht mehr detektierbar. In allen SFG-Spektren erkennt man jedoch deutlich die für Au und Pd typischen CO-on-top-Signale. Mit steigender Au-Beladung schiebt das Pd-Signal zu kleineren Energien, von  $2093\text{ cm}^{-1}$  zu  $2083\text{ cm}^{-1}$ , was aufgrund der größeren Anzahl von Au-Nachbaratomen und der daraus stärkeren Auswirkung des Ligandeneffekts erklärt werden kann. Nach dem Heizschritt auf 600 K erkennt man in allen TPD-Spektren im Vergleich zu den frisch präparierten Partikeln eine deutliche Abnahme des Pd-Desorptionspeaks bei 450 K, was eine direkte Folge der Segregation des Au an die Oberfläche der Partikel ist. Im Fall der höchsten hier untersuchten Au-Beladung (2 Å) verschwindet dieser Desorptionspeak sogar vollständig. In den entsprechenden SFG-Spektren ist nur bei 0.4 Å Au das Pd-on-top-Signal deutlich zu erkennen. Die SFG-Spektren der geheizten Partikel sind vom Signal des auf Au linear gebundenem

2 Å Pd + 0.4 Å Au



2 Å Pd + 1 Å Au



2 Å Pd + 2 Å Au

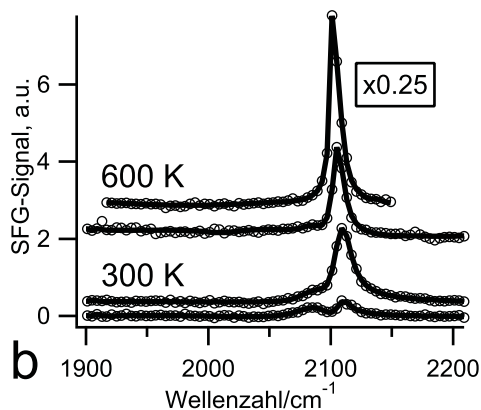
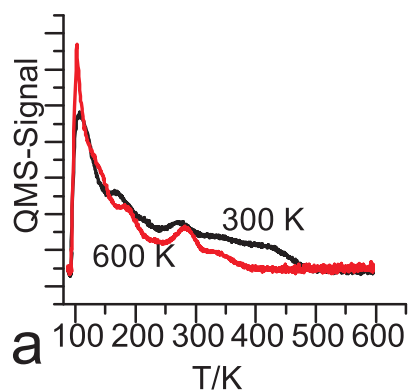


Abb. 6.7: Kodeposition von 2 Å Pd + 0.4–2 Å Au auf 40 Å MgO/Ag(001)

a) TPD-Spektren nach der Deposition bei 300 K und nach 600 K

b) SFG-Spektren gemessen bei 100 K, frisch und nach Heizen auf 600 K, untere Linie ist mit Sättigungsbelegung CO, obere bei Hintergrund von  $10^{-6}$  mbar CO

CO dominiert. Ein wesentliches Merkmal in den TPD-Spektren der Legierungspartikel ist die Ausbildung von diskreten Desorptionspeaks im Bereich zwischen 250 K und 350 K, wohingegen dieser Bereich bei reinen Pd-Partikeln strukturlos erscheint. Diese Desorptionsmaxima sind charakteristisch für die mit Au angereicherten Oberflächen der Pd-Partikel. Ein sehr ausgeprägtes Desorptionsmaximum bei 320 K wurde für gemischte Pd-Au-Filme auf einem Mo(110)-Einkristall erhalten, nachdem die nacheinander aufgetragenen Metallfilme bei 800 K getempert wurden [199]. Die so entstandene Legierungsoberfläche enthält einen Oberflächenanteil von 20 % Pd, wobei davon ausgegangen wird, dass hauptsächlich isolierte Pd-Atome auf der Oberfläche vorliegen. Charakteristisch für diese Oberfläche ist das Fehlen eines Desorptionsmaximums für mehrfach koordinierte Pd-Plätze bei 450 K. Die Ähnlichkeit des für eine 1:1 Mischung von Au und Pd nach dem Tempern auf 600 K erhaltenen TPD-Spektrums mit den Ergebnissen von Untersuchungen an den Metallfilmen lässt den Schluss zu, dass diese Partikel die gleiche Oberflächenzusammensetzung mit hauptsächlich isolierten Pd-Atomen aufweisen. Dieser Bereich bei reinen Pd-Partikeln strukturlos erscheint. Diese Desorptionsmaxima sind charakteristisch für die mit Au angereicherten Oberflächen der Pd-Partikel. Ein sehr ausgeprägtes Desorptionsmaximum bei 320 K wurde für gemischte Pd-Au-Filme auf einem Mo(110)-Einkristall erhalten, nachdem die nacheinander aufgetragenen Metallfilme bei 800 K getempert wurden [199]. Die so entstandene Legierungsoberfläche enthält einen Oberflächenanteil von 20 % Pd, wobei davon ausgegangen wird, dass hauptsächlich isolierte Pd-Atome auf der Oberfläche vorliegen. Charakteristisch für diese Oberfläche ist das Fehlen eines Desorptionsmaximums für mehrfach koordinierte Pd-Plätze bei 450 K. Die Ähnlichkeit des für eine 1:1 Mischung von Au und Pd nach dem Tempern auf 600 K erhaltenen TPD-Spektrums mit den Ergebnissen von Untersuchungen an den Metallfilmen lässt den Schluss zu, dass diese Partikel die gleiche Oberflächenzusammensetzung mit hauptsächlich isolierten Pd-Atomen aufweisen.

### 6.4 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde das Wachstum von Au-Pd-Legierungspartikeln auf der Oberfläche von MgO(001)-Filmen mit SFG und TPD untersucht. Die für die CO-Bindung an den Metallpartikeln charakteristischen spektralen Merkmale lassen Schlussfolgerungen auf die Oberflächenzusammensetzung der Partikel zu. Es stellt sich heraus, dass das direkte Wachsen von Legierungspartikeln durch Kodeposition entscheidende Vorteile hinsichtlich des Segregationsverhaltens bringt. So ist für die Segregation des Au an die Oberfläche eine bedeutend niedrigere Temperatur notwendig (600 K) als bei der sequentiellen Deposition. Bei letzterer bilden sich, wie bei entsprechenden Einkristalluntersuchungen, vorzugsweise Oberflächenfilme des zuletzt aufgedampften Metalls auf den

Partikeln des zuerst aufgedampften Metalls. Eine ausreichende Durchmischung dieser Partikel ist bei 600 K kaum zu beobachten, was auch mit Einkristalluntersuchungen übereinstimmt, bei denen Temperaturen zwischen 600 K und 900 K notwendig waren um Legierungen zu bilden.

Durch Erhöhung der Au-Beladung erhält man eine immer größere Anreicherung von Au an der Oberfläche der Partikel, was zu erwarten war. Bei einem Mischungsverhältnis von Au:Pd=1:1 erhält man einen Zustand, der ein ausgeprägtes Desorptionsmaximum bei etwa 300 K zeigt, was charakteristisch für die Präsenz von isolierten Pd-Atomen an der Oberfläche der Partikel ist.





## 7 Zusammenfassung

Es wurden Messung mithilfe verschiedener Methoden der Oberflächenphysik an 4 Modellsystemen durchgeführt. Die hauptsächlich verwendeten Methoden waren dabei die Thermische Desorptionsspektroskopie (TDS/TPD) und die Summenfrequenzerzeugung (SFG), die aufgrund ihrer Funktionsweise grenzflächensensitiv ist. Die weiteren Methoden waren Rastertunnelmikroskopie (STM), Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED), Auger-Elektronenspektroskopie (AES) und Infrarotspektroskopie (IR).

Für das erste System, CO auf Pt(111), konnte das Auftreten einer Doppelpeakstruktur unter bestimmten Druck- und Temperaturbedingungen gemessen werden. Dieses Phänomen wurde mittels verschiedener Messserien auf Reversibilität und Stabilität untersucht. Dazu fanden Messungen bis in den Bereich von 50 mbar statt. Es zeigte sich, dass eine vorherige Sättigung der Oberfläche mit niedrigen Drücken und anschließendem Abpumpen das Auftreten dieser Zwei-Peak-Struktur unmöglich machen. Zusätzlich wurden Messungen mit LEED und TPD gemacht, die das Auftreten einer Hochdruckspezies bestätigen.

Als zweites System wurde H<sub>2</sub>O auf Ag(001) und MgO/Ag(001) präsentiert. Dabei zeigte sich auf Ag(001) eine Adsorption in Multilagen, wohingegen die Adsorption auf MgO/Ag(001) durch eine Monolage mit daraufliegenden und wechselwirkenden Multilagen stattfindet. Eine Zuordnung der Peaks zu einzelnen Schwingungsmoden konnte durch eine Depositionsserie teilweise erfolgen. Auch das Auftreten zusätzlicher Peaks im SFG-Spektrum, die zur Monolage gehören, konnte gezeigt werden. Der Übergang von der Multi- zur Monolage konnte durch eine Heizserie gezeigt werden.

Das dritte System, das untersucht wurde, ist Au/MgO/Ag(001). Mittels STM-Messungen konnten 2-dimensionale Au-Cluster auf einem dünnen MgO-Film bei Raumtemperatur nachgewiesen werden. Ein spektroskopischer Nachweis von CO auf diesen Clustern gelang aber trotz Messungen mit IR und SFG nicht. Mögliche Ursachen sind eine geringe Intensität aufgrund der geringen Anzahl an Adsorptionsplätzen in Verbindung mit einer breiten Größenverteilung der Cluster und einer Adsorption des CO fast parallel zur Oberfläche.

Als letztes Projekt wurden Au-Pd-Teilchen mittels SFG und TPD charakterisiert. Diese wurden auf einem 20 ML MgO-Film/Ag(001) gewachsen. Dabei zeigte sich ein deutlicher Unterschied zwischen dem Verhalten der Teilchen, die aus den reinen Metallen bestehen und solchen die aus einer Mischung bestehen. Während die reinen Metalle keine

## 7 Zusammenfassung

signifikanten Unterschiede nach einem Heizschritt auf 600 K zeigten, wirkte sich dieses auf die gemischten Teilchen stark aus. Es fand eine Anreicherung der Au-Atome in der Hülle der Au-Pd-Teilchen statt, die auf die geringere Oberflächenenergie des Goldes zurückzuführen ist. Weitere Messungen, bei denen die Metalle nicht gleichzeitig sondern hintereinander aufgebracht wurden, zeigten, dass sich diese durch den Heizschritt auf 600 K nicht vollständig vermischten.

# Literaturverzeichnis

- [1] ERTL, G.(Hrsg.) ; KNÖZINGER, H.(Hrsg.) ; WEITKAMP, J.(Hrsg.): *Handbook of Heterogeneous Catalysis*. Wiley Vch Verlag GmbH, 2008
- [2] FREUND, H. J.: Model systems in heterogeneous catalysis: Selectivity studies at the atomic level. In: *Topics in Catalysis* 48 (2008), Nr. 1-4, S. 137–144
- [3] ERTL, G.: ELEMENTARY STEPS IN HETEROGENOUS CATALYSIS. In: *Angewandte Chemie-International Edition in English* 29 (1990), Nr. 11, S. 1219–1227. – Times Cited: 43
- [4] BAUMER, M. ; FREUND, H. J.: Metal deposits on well-ordered oxide films. In: *Progress in Surface Science* 61 (1999), Nr. 7-8, S. 127–198
- [5] LIBUDA, J. ; FREUND, H. J.: Molecular beam experiments on model catalysts. In: *Surface Science Reports* 57 (2005), Nr. 7-8, S. 157–298. – Times Cited: 88
- [6] ZHDANOV, V. P. ; KASEMO, B.: Simulations of the reaction kinetics on nanometer supported catalyst particles. In: *Surface Science Reports* 39 (2000), Nr. 2-4, S. 29–104. – Times Cited: 8
- [7] ST CLAIR, T. P. ; GOODMAN, D. W.: Metal nanoclusters supported on metal oxide thin films: bridging the materials gap. In: *Topics in Catalysis* 13 (2000), Nr. 1-2, S. 5–19. – Times Cited: 43
- [8] HENRY, C. R.: Surface studies of supported model catalysts. In: *Surface Science Reports* 31 (1998), Nr. 7-8, S. 235–325. – Times Cited: 246
- [9] CAMPBELL, C. T. ; GRANT, A. W. ; STARR, D. E. ; PARKER, S. C. ; BONDZIE, V. A.: Model oxide-supported metal catalysts: energetics, particle thicknesses, chemisorption and catalytic properties. In: *Topics in Catalysis* 14 (2001), Nr. 1-4, S. 43–51. – Times Cited: 34
- [10] BAIN, C. D.: SUM-FREQUENCY VIBRATIONAL SPECTROSCOPY OF THE SOLID-LIQUID INTERFACE. In: *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions* 91 (1995), Nr. 9, S. 1281–1296

- [11] BUCK, M. ; HIMMELHAUS, M.: Vibrational spectroscopy of interfaces by infrared–visible sum frequency generation. In: *Journal of Vacuum Science and Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* 19 (2001), Nr. 6, S. 2717–2736
- [12] LAMBERT, A. G. ; DAVIES, P. B. ; NEIVANDT, D. J.: Implementing the theory of sum frequency generation vibrational spectroscopy: A tutorial review. In: *Applied Spectroscopy Reviews* 40 (2005), S. 103–145
- [13] MORTEL, M. ; UNTERHALT, H. ; KLUNER, T. ; RUPPRECHTER, G. ; FREUND, H. J.: Interpreting intensities in vibrational sum frequency generation (SFG) spectroscopy: CO adsorption on Pd surfaces. In: *Surface Science* 586 (2005), Nr. 1-3, S. 146–156
- [14] RASCHKE, M. B. ; HAYASHI, M. ; LIN, S. H. ; SHEN, Y. R.: Doubly-resonant sum-frequency generation spectroscopy for surface studies. In: *Chemical Physics Letters* 359 (2002), Nr. 5-6, S. 367–372
- [15] ROKE, S. ; KLEYN, A. W. ; BONN, M.: Time- vs. frequency-domain femtosecond surface sum frequency generation. In: *Chemical Physics Letters* 370 (2003), Nr. 1-2, S. 227–232
- [16] SHEN, Y. R.: SURFACE-PROPERTIES PROBED BY 2ND-HARMONIC AND SUM-FREQUENCY GENERATION. In: *Nature* 337 (1989), Nr. 6207, S. 519–525
- [17] SOMORJAI, G. A. ; MCCREA, K. R.: Sum frequency generation: Surface vibrational spectroscopy studies of catalytic reactions on metal single-crystal surfaces. In: *Advances in Catalysis, Vol 45* 45 (2000), S. 385–438
- [18] WILLIAMS, C. T. ; BEATTIE, D. A.: Probing buried interfaces with non-linear optical spectroscopy. In: *Surface Science* 500 (2002), Nr. 1-3, S. 545–576
- [19] DELLWIG, Thilo: *Summenfrequenzerzeugungsspektroskopie an Modellkatalysatoren*, FU Berlin, Diss., 2000
- [20] UNTERHALT, Holger: *Summenfrequenzerzeugungsspektroskopie an Platin- und Palladium-Modellkatalysatoren*, FU Berlin, Diss., 2002
- [21] MORTEL, Matthias: *SFG-Schwingungsspektroskopie an Pd-Modellkatalysatoren unter Hochdruckbedingungen*, FU Berlin, Diss., 2004
- [22] HÖBEL, Frank: *Pd und Au Nanoteilchen auf verschiedenen Oxidträgern - Stabilität und CO-Adsorptionseigenschaften*, TU Berlin, Diss., 2008

- [23] GUYOTSIONNEST, P. ; HUNT, J. H. ; SHEN, Y. R.: SUM-FREQUENCY VIBRATIONAL SPECTROSCOPY OF A LANGMUIR FILM - STUDY OF MOLECULAR-ORIENTATION OF A TWO-DIMENSIONAL SYSTEM. In: *Physical Review Letters* 59 (1987), Nr. 14, S. 1597–1600
- [24] TADJEDDINE, A. ; PEREMANS, A.: Vibrational spectroscopy of the electrochemical interface by visible infrared sum-frequency generation. In: *Surface Science* 368 (1996), Nr. 1-3, S. 377–383
- [25] BRIGGMAN, K. A. ; STEPHENSON, J. C. ; WALLACE, W. E. ; RICHTER, L. J.: Absolute molecular orientational distribution of the polystyrene surface. In: *Journal of Physical Chemistry B* 105 (2001), Nr. 14, S. 2785–2791
- [26] WILSON, P. T. ; BRIGGMAN, K. A. ; WALLACE, W. E. ; STEPHENSON, J. C. ; RICHTER, L. J.: Selective study of polymer/dielectric interfaces with vibrationally resonant sum frequency generation via thin-film interference. In: *Applied Physics Letters* 80 (2002), Nr. 17, S. 3084–3086
- [27] CHEN, Z. ; SHEN, Y. R. ; SOMORJAI, G. A.: Studies of polymer surfaces by sum frequency generation vibrational spectroscopy. In: *Annual Review of Physical Chemistry* 53 (2002), S. 437–465
- [28] ROKE, S. ; ROETERDINK, W. G. ; WIJNHOFEN, Jegj ; PETUKHOV, A. V. ; KLEYN, A. W. ; BONN, M.: Vibrational sum frequency scattering from a submicron suspension. In: *Physical Review Letters* 91 (2003), Nr. 25
- [29] GAN, W. ; WU, B. H. ; CHEN, H. ; GUO, Y. ; WANG, H. F.: Accuracy and sensitivity of determining molecular orientation at interfaces using sum frequency generation vibrational spectroscopy. In: *Chemical Physics Letters* 406 (2005), Nr. 4-6, S. 467–473
- [30] YAMAMOTO, H. ; AKAMATSU, N. ; WADA, A. ; DOMEN, K. ; HIROSE, C.: THE ORIENTATION ANALYSIS FROM POLARIZATION CHARACTERISTICS OF THE SURFACE VIBRATIONAL SFG SPECTRUM OF HCO<sub>2</sub> ON MGO(001) SURFACE. In: *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 64-5 (1993), S. 507–513. – 7th International Conference on Vibration of Surfaces JUN 14-17, 1993 GENOA, ITALY
- [31] UEBA, H. ; SAWABU, T. ; MII, T.: Coherent optical effect on time-resolved vibrational SFG spectrum of adsorbates. In: *Surface Science* 502 (2002), S. 254–260. – 10th International Conference on Vibrations at Surfaces JUN 17-21, 2001 ST MALO, FRANCE

- [32] CAUDANO, Y. ; SILIEN, C. ; HUMBERT, C. ; DREESSEN, L. ; MANI, A. A. ; PEREMANS, A. ; THIRY, P. A.: Electron-phonon couplings at C-60 interfaces: a case study by two-color, infrared-visible sum-frequency generation spectroscopy. In: *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 129 (2003), Nr. 2-3, S. 139–147. – 22nd Werner Brandt Workshop JUN, 2002 NAMUR, BELGIUM
- [33] BONN, M. ; HESS, C. ; MINERS, J. H. ; HEINZ, T. F. ; BAKKER, H. J. ; CHO, M.: Novel surface vibrational spectroscopy: Infrared-infrared-visible sum-frequency generation. In: *Physical Review Letters* 86 (2001), Nr. 8, S. 1566–1569
- [34] CHEN, C. J.: *Introduction to Scanning Tunneling Microscopy*. Oxford University Press, 1997
- [35] MOORE, A. M. ; WEISS, P. S.: Functional and Spectroscopic Measurements with Scanning Tunneling Microscopy. In: *Annual Review of Analytical Chemistry* 1 (2008), S. 857–882
- [36] WIESENDANGER, Roland: *Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy: Methods and Applications*. Cambridge University Press, 1994
- [37] BRIANT, C.L. ; MESSMER, R.P.: *Treatise on Materials Science and Technology*. Bd. 30: *Auger Electron Spectroscopy*. Academic Press, 1988
- [38] VANHOVE, M ; WEINBERG, W ; CHAN, CM: *Springer series in surface sciences*. Bd. 6: *Low-energy electron diffraction : experiment, theory and surface structure determination*. 1986
- [39] REDHEAD, P. A.: Thermal desorption of gases. In: *Vacuum/Vacuum* (1962), S. 10.1016/0042-207X(62)90978-8
- [40] DEJONG, A. M. ; NIEMANTSVERDRIET, J. W.: THERMAL-DESORPTION ANALYSIS - COMPARATIVE TEST OF 10 COMMONLY APPLIED PROCEDURES. In: *Surface Science* 233 (1990), Nr. 3, S. 355–365
- [41] BUTT, Hans-Jürgen ; GRAF, Karlheinz ; KAPPL, Michael: *Physics and Chemistry of Interfaces*. 2006
- [42] HENZLER, M. ; GÖPEL, W.: *Oberflächenphysik des Festkörpers*. 1994
- [43] ATKINS, Peter W. ; PAULA, Julio de: *Physikalische Chemie*. 4. Auflage. 2006
- [44] IBACH, H.: *Physics of Surfaces and Interfaces*. 2006
- [45] LÜTH, H.: *Solid Surfaces, Interfaces and Thin Films*. 4. Auflage. 2001

- [46] NIEMANTSVERDRIET, J. W.: *Spectroscopy in Catalysis - An Introduction*. 3. Auflage. 2007
- [47] WEDLER, Gerd: *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*. 5. Auflage. 2004
- [48] SHEN, Y.R.: *The Principles of Nonlinear Optics*. Wiley, 1984
- [49] BUTCHER, P.N. ; COTTER, D.: *The Elements of Nonlinear Optics*. Cambridge University Press, 1991
- [50] BLYHOLDER, G.: MOLECULAR ORBITAL VIEW OF CHEMISORBED CARBON MONOXIDE. In: *Journal of Physical Chemistry* 68 (1964), Nr. 10, S. 2772
- [51] KIESERITZKY, Esther: *Adaption of a W Band EPR Spectrometer to UHV Conditions*, FU Berlin, Diss., 2010
- [52] HADJIIVANOV, K. I.: IR study of CO and H<sub>2</sub>O coadsorption on Pt<sup>+</sup>/TiO<sub>2</sub> and Pt/TiO<sub>2</sub> samples. In: *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions* 94 (1998), Nr. 13, S. 1901–1904
- [53] BOCCUZZI, F. ; CHIORINO, A. ; TSUBOTA, S. ; HARUTA, M.: FTIR study of carbon monoxide oxidation and scrambling at room temperature over gold supported on ZnO and TiO<sub>2</sub> .2. In: *Journal of Physical Chemistry* 100 (1996), Nr. 9, S. 3625–3631
- [54] SCHINDLER, K. M. ; HOFMANN, P. ; WEISS, K. U. ; DIPPEL, R. ; GARDNER, P. ; FRITZSCHE, V. ; BRADSHAW, A. M. ; WOODRUFF, D. P. ; DAVILA, M. E. ; ASENSIO, M. C. ; CONESA, J. C. ; GONZALEZELEPE, A. R.: IS THE FREQUENCY OF THE INTERNAL-MODE OF AN ADSORBED DIATOMIC MOLECULE A RELIABLE GUIDE TO ITS LOCAL ADSORPTION SITE. In: *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 64-5 (1993), S. 75–83. – 7th International Conference on Vibration of Surfaces JUN 14-17, 1993 GENOA, ITALY
- [55] HIRSIMAKI, M. ; NIEMINEN, P. ; VALDEN, M.: Energy dependent transient reaction kinetics of CO oxidation on Pd<sub>110</sub>. In: *Surface Science* 482 (2001), S. 147–152. – Times Cited: 3 19th European Conference on Surface Science (ECOSS-19) SEP 05-08, 2000 MADRID, SPAIN
- [56] HIRSIMAKI, M. ; VALDEN, M.: Adsorption and thermal behavior of CO and NO on Pd<sub>110</sub> and Pd<sub>320</sub>. In: *Journal of Chemical Physics* 114 (2001), Nr. 5, S. 2345–2354. – Times Cited: 21
- [57] TREICHLER, R. ; WURTH, W. ; RIEDL, W. ; FEULNER, P. ; MENZEL, D.: CORE EXCITATION-INDUCED PHOTODESORPTION OF MOLECULAR AND

- FRAGMENT IONS FROM CO ADSORBATES ON METAL-SURFACES. In: *Chemical Physics* 153 (1991), Nr. 1-2, S. 259–281. – Times Cited: 26
- [58] MADEY, T. E.: GEOMETRY OF CO ON RU(001) - EVIDENCE FOR BENDING VIBRATIONS IN ADSORBED MOLECULES. In: *Surface Science* 79 (1979), Nr. 2, S. 575–588. – Times Cited: 118
- [59] PAYNE, S. H. ; MCEWEN, J. S. ; KREUZER, H. J. ; MENZEL, D.: Adsorption and desorption of CO on Ru(0001): A comprehensive analysis. In: *Surface Science* 594 (2005), Nr. 1-3, S. 240–262. – Times Cited: 12
- [60] ERTL, G. ; NEUMANN, M. ; STREIT, K. M.: CHEMISORPTION OF CO ON PT(111) SURFACE. In: *Surface Science* 64 (1977), Nr. 2, S. 393–410
- [61] STEININGER, H. ; LEHWALD, S. ; IBACH, H.: On the adsorption of CO on Pt(111). In: *Surface Science/Surface Science* 123 (1982), Nr. 2-3, S. 264–82
- [62] TUSHAUS, M. ; SCHWEIZER, E. ; HOLLINS, P. ; BRADSHAW, A. M.: YET ANOTHER VIBRATIONAL STUDY OF THE ADSORPTION SYSTEM PT(111)-CO. In: *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 44 (1987), S. 305–316
- [63] SCHWEIZER, E. ; PERSSON, B. N. J. ; TUSHAUS, M. ; HOGE, D. ; BRADSHAW, A. M.: THE POTENTIAL-ENERGY SURFACE, VIBRATIONAL PHASE RELAXATION AND THE ORDER-DISORDER TRANSITION IN THE ADSORPTION SYSTEM PT(111)-CO. In: *Surface Science* 213 (1989), Nr. 1, S. 49–89
- [64] OGLETREE, D. F. ; VANHOVE, M. A. ; SOMORJAI, G. A.: LEED INTENSITY ANALYSIS OF THE STRUCTURES OF CLEAN PT(111) AND OF CO ADSORBED ON PT(111) IN THE C(4X2) ARRANGEMENT. In: *Surface Science* 173 (1986), Nr. 2-3, S. 351–365
- [65] PEDERSEN, M. O. ; BOCQUET, M. L. ; SAUTET, P. ; LAEGSGAARD, E. ; STENSGAARD, I. ; BESENBACHER, F.: CO on Pt(111): binding site assignment from the interplay between measured and calculated STM images. In: *Chemical Physics Letters* 299 (1999), Nr. 5, S. 403–409
- [66] PERSSON, B. N. J. ; TUSHAUS, M. ; BRADSHAW, A. M.: ON THE NATURE OF DENSE CO ADLAYERS. In: *Journal of Chemical Physics* 92 (1990), Nr. 8, S. 5034–5046
- [67] AVERY, N. R.: ELECTRON-ENERGY LOSS SPECTROSCOPIC STUDY OF CO ON PT(111). In: *Journal of Chemical Physics* 74 (1981), Nr. 7, S. 4202–4203



- [68] SONG, M. B. ; YOSHIMI, K. ; ITO, M.: STM observations of bridge-bonded CO on Pt(111) and asymmetric on-top CO on Pt(100). In: *Chemical Physics Letters* 263 (1996), Nr. 3-4, S. 585–590
- [69] SU, X. C. ; CREMER, P. S. ; SHEN, Y. R. ; SOMORJAI, G. A.: Pressure dependence (10(-10)-700 Torr) of the vibrational spectra of adsorbed CO on Pt(111) studied by sum frequency generation. In: *Physical Review Letters* 77 (1996), Nr. 18, S. 3858–3860
- [70] RUPPRECHTER, G. ; DELLWIG, T. ; UNTERHALT, H. ; FREUND, H. J.: High-pressure carbon monoxide adsorption on Pt(111) revisited: A sum frequency generation study. In: *Journal of Physical Chemistry B* 105 (2001), Nr. 18, S. 3797–3802.  
– Symposium held in Honor of John T Yates on the Occasion of his 65th Birthday AUG 19, 2000 UNIV PITTSBURGH, PITTSBURGH, PENNSYLVANIA
- [71] JENSEN, J. A. ; RIDER, K. B. ; SALMERON, M. ; SOMORJAI, G. A.: High pressure adsorbate structures studied by scanning tunneling microscopy: CO on Pt(111) in equilibrium with the gas phase. In: *Physical Review Letters* 80 (1998), Nr. 6, S. 1228–1231
- [72] KRUSE VESTERGAARD, E. ; THOSTRUP, P. ; AN, T. ; LAEGSGAARD, E. ; STENSGAARD, I. ; HAMMER, B. ; BESENBACHER, F.: Comment on "High pressure adsorbate structures studied by scanning tunneling microscopy: CO on Pt(111) in equilibrium with the gas phase". In: *Phys Rev Lett* 88 (2002), Nr. 25 Pt 1, S. 259601
- [73] LONGWITZ, S. R. ; SCHNADT, J. ; VESTERGAARD, E. K. ; VANG, R. T. ; LAEGSGAARD, E. ; STENSGAARD, I. ; BRUNE, H. ; BESENBACHER, F.: High-coverage structures of carbon monoxide adsorbed on Pt(111) studied by high-pressure scanning tunneling microscopy. In: *Journal of Physical Chemistry B* 108 (2004), Nr. 38, S. 14497–14502
- [74] VILLEGAS, I. ; WEAVER, M. J.: CARBON-MONOXIDE ADLAYER STRUCTURES ON PLATINUM(111) ELECTRODES - A SYNERGY BETWEEN IN-SITU SCANNING-TUNNELING-MICROSCOPY AND INFRARED-SPECTROSCOPY. In: *Journal of Chemical Physics* 101 (1994), Nr. 2, S. 1648–1660
- [75] WANG, J. X. ; ROBINSON, I. K. ; OCKO, B. M. ; ADZIC, R. R.: Adsorbate-geometry specific subsurface relaxation in the CO/Pt(111) system. In: *Journal of Physical Chemistry B* 109 (2005), Nr. 1, S. 24–26

- [76] MENZEL, A. ; CHANG, K. C. ; KOMANICKY, V. ; TOLMACHEV, Y. V. ; TKACHUK, A. V. ; CHU, Y. S. ; YOU, H.: High-density electrosorbed carbon monoxide monolayers on Pt(111) under atmospheric pressure. In: *Physical Review B* 75 (2007), Nr. 3
- [77] WANG, J. X. ; ROBINSON, I. K. ; OCKO, B. M. ; ADZIC, R. R.: Adsorbate-geometry specific subsurface relaxation in the CO/Pt(111) system. In: *Journal of Physical Chemistry B* 109 (2005), Nr. 1, S. 24–26
- [78] CHANG, K. C. ; MENZEL, A. ; KOMANICKY, V. ; YOU, H.: Electrosorbed carbon monoxide monolayers on Pt(111). In: *Electrochimica Acta* 52 (2007), Nr. 18, S. 5749–5758. – International Symposium on Surface Imaging/Spectroscopy MAY 28-JUN 01, 2006 Polish Acad Sci, Inst Cataly & Surface Chem, Cracow, POLAND
- [79] FOURNIER, F. ; ZHENG, W. Q. ; CARREZ, S. ; DUBOST, H. ; BOURGUIGNON, B.: A restructuring of the CO/Pt(111) surface induced by femtosecond laser pulses? In: *Surface Science* 528 (2003), Nr. 1-3, S. 177–182. – 9th International Workshop on Desorption Induced by Electronic Transitions JUN 01-04, 2002 AUSSOIS, FRANCE
- [80] KLUNKER, C. ; BALDEN, M. ; LEHWALD, S. ; DAUM, W.: CO stretching vibrations on Pt(111) and Pt(110) studied by sum-frequency generation. In: *Surface Science* 360 (1996), Nr. 1-3, S. 104–111
- [81] HARLE, H. ; METKA, U. ; VOLPP, H. R. ; WOLFRUM, J.: Pressure dependence (10(-8)-1000 mbar) of the vibrational spectra of CO chemisorbed on polycrystalline platinum studied by infrared-visible sum-frequency generation. In: *Physical Chemistry Chemical Physics* 1 (1999), Nr. 21, S. 5059–5064
- [82] ANDERSEN, M. ; JOHANSSON, M. ; CHORKENDORFF, I.: Isotopic exchange of CO adsorbed on Pt(111). In: *Journal of Physical Chemistry B* 109 (2005), Nr. 20, S. 10285–10290
- [83] OGASAWARA, H. ; YOSHINOBU, J. ; KAWAI, M.: Clustering behavior of water (D2O) on Pt(111). In: *Journal of Chemical Physics* 111 (1999), Nr. 15, S. 7003–7009
- [84] YOSHIMI, K. ; SONG, M. B. ; ITO, M.: Carbon monoxide oxidation on a Pt(111) electrode studied by in-situ IRAS and STM: Coadsorption of CO with water on Pt(111). In: *Surface Science* 368 (1996), S. 389–395. – Times Cited: 42 8th International Conference on Vibrations at Surfaces JUN 23-27, 1996 UNIV BIRMINGHAM, BIRMINGHAM, ENGLAND

- [85] REUTTROBEY, J. E. ; DOREN, D. J. ; CHABAL, Y. J. ; CHRISTMAN, S. B.: CO DIFFUSION ON PT(111) WITH TIME-RESOLVED INFRARED-PULSED MOLECULAR-BEAM METHODS - CRITICAL TESTS AND ANALYSIS. In: *Journal of Chemical Physics* 93 (1990), Nr. 12, S. 9113–9129. – Times Cited: 102
- [86] PRITCHARD, J. ; CATTERICK, T. ; GUPTA, R. K.: INFRARED SPECTROSCOPY OF CHEMISORBED CARBON-MONOXIDE ON COPPER. In: *Surface Science* 53 (1975), Nr. DEC, S. 1–20. – Times Cited: 256
- [87] HAYDEN, B. E. ; KRETZSCHMAR, K. ; BRADSHAW, A. M. ; GREENLER, R. G.: AN INFRARED STUDY OF THE ADSORPTION OF CO ON A STEPPED PLATINUM SURFACE. In: *Surface Science* 149 (1985), Nr. 2-3, S. 394–406. – Times Cited: 179
- [88] BIBERIAN, J. P. ; VANHOVE, M. A.: A NEW MODEL FOR CO ORDERING AT HIGH COVERAGES ON LOW INDEX METAL-SURFACES - A CORRELATION BETWEEN LEED, HREELS AND IRS .2. CO ADSORBED ON FCC(111) AND HCP(0001) SURFACES. In: *Surface Science* 138 (1984), Nr. 2-3, S. 361–389. – Times Cited: 102
- [89] EWING, G. E.: Ambient thin film water on insulator surfaces. In: *Chemical Reviews* 106 (2006), Nr. 4, S. 1511–1526
- [90] HENDERSON, M. A.: The interaction of water with solid surfaces: fundamental aspects revisited. In: *Surface Science Reports* 46 (2002), Nr. 1-8, S. 5–308
- [91] THIEL, P. A. ; MADEY, T. E.: THE INTERACTION OF WATER WITH SOLID-SURFACES - FUNDAMENTAL-ASPECTS. In: *Surface Science Reports* 7 (1987), Nr. 6-8, S. 211–385
- [92] PING, Liu ; KENDELEWICZ, T. ; BROWN, Jr. G. E. G. E. ; PARKS, G. A.: Reaction of water with MgO(100) surfaces. I. Synchrotron X-ray photoemission studies of low-defect surfaces. In: *Surface Science/Surface Science* 412-413 (1998), S. 287–314
- [93] SCAMEHORN, C. A. ; HESS, A. C. ; MCCARTHY, M. I.: CORRELATION CORRECTED PERIODIC HARTREE-FOCK STUDY OF THE INTERACTIONS BETWEEN WATER AND THE (001) MAGNESIUM-OXIDE SURFACE. In: *Journal of Chemical Physics* 99 (1993), Nr. 4, S. 2786–2795
- [94] LANGEL, W. ; PARRINELLO, M.: AB-INITIO MOLECULAR-DYNAMICS OF H<sub>2</sub>O ADSORBED ON SOLID MGO. In: *Journal of Chemical Physics* 103 (1995), Nr. 8, S. 3240–3252

- [95] RUSSO, S. ; NOGUERA, C.: ACIDO-BASIC PROPERTIES OF SIMPLE OXIDE SURFACES .1. MAGNESIUM-OXIDE. In: *Surface Science* 262 (1992), Nr. 1-2, S. 245–258
- [96] RUSSO, S. ; NOGUERA, C.: ACIDO-BASIC PROPERTIES OF SIMPLE OXIDE SURFACES .2. A SIMPLE-MODEL. In: *Surface Science* 262 (1992), Nr. 1-2, S. 259–270
- [97] STIRNIMAN, M. J. ; HUANG, C. ; SMITH, R. S. ; JOYCE, S. A. ; KAY, B. D.: The adsorption and desorption of water on single crystal MgO(100): The role of surface defects. In: *Journal of Chemical Physics* 105 (1996), Nr. 3, S. 1295–1298
- [98] HEIDBERG, J. ; REDLICH, B. ; WETTER, D.: *Adsorption of water vapor on the MgO(100) single crystal surface*. 1995
- [99] FERRY, D. ; GLEBOV, A. ; SENZ, V. ; SUZANNE, J. ; TOENNIES, J. P. ; WEISS, H.: Observation of the second ordered phase of water on the MgO(100) surface: Low energy electron diffraction and helium atom scattering studies. In: *Journal of Chemical Physics* 105 (1996), Nr. 4, S. 1697–1701
- [100] FERRY, D. ; GLEBOV, A. ; SENZ, V. ; SUZANNE, J. ; TOENNIES, J. P. ; WEISS, H.: The properties of a two-dimensional water layer on MgO(001). In: *Surface Science* 377 (1997), Nr. 1-3, S. 634–638. – 16th European Conference on Surface Science SEP 09-13, 1996 GENOA, ITALY
- [101] FERRY, D. ; PICAUD, S. ; HOANG, P. N. M. ; GIRARDET, C. ; GIORDANO, L. ; DEMIRDJIAN, B. ; SUZANNE, J.: Water monolayers on MgO(100): structural investigations by LEED experiments, tensor LEED dynamical analysis and potential calculations. In: *Surface Science* 409 (1998), Nr. 1, S. 101–116
- [102] DEMIRDJIAN, B. ; SUZANNE, J. ; FERRY, D. ; COULOMB, J. P. ; GIORDANO, L.: Neutron diffraction investigation of water on MgO(001) surfaces, from monolayer to bulk condensation. In: *Surface Science* 462 (2000), Nr. 1-3, S. L581–L586
- [103] GIORDANO, L. ; GONIAKOWSKI, J. ; SUZANNE, J.: Partial dissociation of water molecules in the (3 x 2) water monolayer deposited on the MgO (100) surface. In: *Physical Review Letters* 81 (1998), Nr. 6, S. 1271–1273
- [104] DELLE SITE, L. ; ALAVI, A. ; LYNDEN-BELL, R. M.: The structure and spectroscopy of monolayers of water on MgO: An ab initio study. In: *Journal of Chemical Physics* 113 (2000), Nr. 8, S. 3344–3350

- [105] LYNDEN-BELL, R. M. ; DELLE SITE, L. ; ALAVI, A.: Structures of adsorbed water layers on MgO: an ab initio study. In: *Surface Science* 496 (2002), Nr. 1-2, S. L1–L6
- [106] JUG, K. ; HEIDBERG, B. ; BREDOW, T.: Cyclic cluster study of water adsorption structures on the MgO(100) surface. In: *Surface Science* 601 (2007), Nr. 6, S. 1529–1535
- [107] MCCARTHY, M. I. ; SCHENTER, G. K. ; SCAMEHORN, C. A. ; NICHOLAS, J. B.: Structure and dynamics of the water/MgO interface. In: *Journal of Physical Chemistry* 100 (1996), Nr. 42, S. 16989–16995
- [108] SOETENS, J. C. ; MILLOT, C. ; HOANG, P. N. M. ; GIRARDET, C.: Molecular dynamics simulation of polarizable ice adlayers on MgO(100). In: *Surface Science* 419 (1998), Nr. 1, S. 48–61
- [109] WEI, X. ; MIRANDA, P. B. ; SHEN, Y. R.: Surface vibrational spectroscopic study of surface melting of ice. In: *Physical Review Letters* 86 (2001), Nr. 8, S. 1554–1557
- [110] GROENZIN, H. ; LI, I. ; BUCH, V. ; SHULTZ, M. J.: The single-crystal, basal face of ice I-h investigated with sum frequency generation. In: *Journal of Chemical Physics* 127 (2007), Nr. 21
- [111] GROENZIN, H. ; LI, I. ; SHULTZ, M. J.: Sum-frequency generation: Polarization surface spectroscopy analysis of the vibrational surface modes on the basal face of ice I-h. In: *Journal of Chemical Physics* 128 (2008), Nr. 21
- [112] NIHONYANAGI, S. ; SHEN, Y. ; UOSAKI, K. ; DREESEN, L. ; HUMBERT, C. ; THIRY, P. ; PEREMANS, A.: Potential-dependent structure of the interfacial water on the gold electrode. In: *Surface Science* 573 (2004), Nr. 1, S. 11–16. – 9th International Fischer Symposium JUL 21-23, 2003 Tech Univ Munchen, Munich, GERMANY
- [113] BECRAFT, K. A. ; RICHMOND, G. L.: In situ vibrational spectroscopic studies of the CaF<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O interface. In: *Langmuir* 17 (2001), Nr. 25, S. 7721–7724
- [114] BECRAFT, K. A. ; MOORE, F. G. ; RICHMOND, G. L.: In-situ spectroscopic investigations of surfactant adsorption and water structure at the CaF<sub>2</sub>/aqueous solution interface. In: *Physical Chemistry Chemical Physics* 6 (2004), Nr. 8, S. 1880–1889. – 81st International Bunsen Discussion Meeting on Interfacial Water in Chemistry and Biology SEP 19-23, 2003 Velen, GERMANY
- [115] DU, Q. ; FREYSZ, E. ; SHEN, Y. R.: SURFACE VIBRATIONAL SPECTROSCOPIC STUDIES OF HYDROGEN-BONDING AND HYDROPHOBICITY. In: *Science* 264 (1994), Nr. 5160, S. 826–828

- [116] DU, Q. ; FREYSZ, E. ; SHEN, Y. R.: VIBRATIONAL-SPECTRA OF WATER-MOLECULES AT QUARTZ WATER INTERFACES. In: *Physical Review Letters* 72 (1994), Nr. 2, S. 238–241
- [117] KIM, J. ; CREMER, P. S.: IR-Visible SFG investigations of interfacial water structure upon polyelectrolyte adsorption at the solid/liquid interface. In: *Journal of the American Chemical Society* 122 (2000), Nr. 49, S. 12371–12372
- [118] YEGANEH, M. S. ; DOUGAL, S. M. ; PINK, H. S.: Vibrational spectroscopy of water at liquid/solid interfaces: Crossing the isoelectric point of a solid surface. In: *Physical Review Letters* 83 (1999), Nr. 6, S. 1179–1182
- [119] MIRANDA, P. B. ; PFLUMIO, V. ; SAIJO, H. ; SHEN, Y. R.: Conformation of surfactant monolayers at solid/liquid interfaces. In: *Chemical Physics Letters* 264 (1997), Nr. 3-4, S. 387–392
- [120] ONG, S. W. ; ZHAO, X. L. ; EISENTHAL, K. B.: POLARIZATION OF WATER-MOLECULES AT A CHARGED INTERFACE - 2ND HARMONIC STUDIES OF THE SILICA WATER INTERFACE. In: *Chemical Physics Letters* 191 (1992), Nr. 3-4, S. 327–335
- [121] GRAGSON, D. E. ; RICHMOND, G. L.: Investigations of the structure and hydrogen bonding of water molecules at liquid surfaces by vibrational sum frequency spectroscopy. In: *Journal of Physical Chemistry B* 102 (1998), Nr. 20, S. 3847–3861
- [122] HATCH, S. R. ; POLIZZOTTI, R. S. ; DOUGAL, S. ; RABINOWITZ, P.: IN-SITU SURFACE VIBRATIONAL SPECTROSCOPY OF THE VAPOR SOLID AND LIQUID-SOLID INTERFACES OF ACETONITRILE ON ZRO<sub>2</sub>. In: *Journal of Vacuum Science and Technology a-Vacuum Surfaces and Films* 11 (1993), Nr. 4, S. 2232–2238. – 39TH NATIONAL SYMP OF THE AMERICAN VACUUM SOC NOV 09-13, 1992 CHICAGO, IL
- [123] WARD, R. N. ; DUFFY, D. C. ; DAVIES, P. B. ; BAIN, C. D.: SUM-FREQUENCY SPECTROSCOPY OF SURFACTANTS ADSORBED AT A FLAT HYDROPHOBIC SURFACE. In: *Journal of Physical Chemistry* 98 (1994), Nr. 34, S. 8536–8542
- [124] YORK, R. L. ; BROWNE, W. K. ; GEISSLER, P. L. ; SOMORJAI, G. A.: Peptides adsorbed on hydrophobic surfaces - A sum frequency generation vibrational spectroscopy and modeling study. In: *Israel Journal of Chemistry* 47 (2007), Nr. 1, S. 51–58

- [125] WANG, H. F. ; GAN, W. ; LU, R. ; RAO, Y. ; WU, B. H.: Quantitative spectral and orientational analysis in surface sum frequency generation vibrational spectroscopy (SFG-VS). In: *International Reviews in Physical Chemistry* 24 (2005), Nr. 2, S. 191–256
- [126] SCHINTKE, S. ; MESSERLI, S. ; PIVETTA, M. ; PATTHEY, F. ; LIBIOULLE, L. ; STENGEL, M. ; DE VITA, A. ; SCHNEIDER, W. D.: Insulator at the ultrathin limit: MgO on Ag(001). In: *Phys Rev Lett* 87 (2001), Nr. 27 Pt 1, S. 276801
- [127] WOLLSCHLAGER, J. ; ERDOS, D. ; SCHRODER, K. M.: The formation of mosaics during the reactive growth of MgO films on Ag(100). In: *Surface Science* 404 (1998), Nr. 1-3, S. 272–276
- [128] WOLLSCHLAGER, J. ; VIERNOW, J. ; TEGENKAMP, C. ; ERDOS, D. ; SCHRODER, K. M. ; PFNUR, H.: Stoichiometry and morphology of MgO films grown reactively on Ag(100). In: *Applied Surface Science* 142 (1999), Nr. 1-4, S. 129–134. – 9th International Conference on Solid Films and Surfaces (ICSFS-9) JUL 06-10, 1998 UNIV COPENHAGEN, H C ORSTED INST, COPENHAGEN, DENMARK
- [129] VALERI, S. ; ALTIERI, S. ; BONA, A. di ; GIOVANARDI, C. ; MOIA, T. S.: Structural study of thin MgO layers on Ag(001) prepared by either MBE or sputter deposition. In: *Thin Solid Films* 400 (2001), Nr. 1-2, S. 16–21
- [130] KLAUA, M. ; MADEY, T. E.: THE ADSORPTION OF H<sub>2</sub>O ON CLEAN AND OXYGEN-DOSED SILVER SINGLE-CRYSTAL SURFACES. In: *Surface Science* 136 (1984), Nr. 1, S. L42–L50
- [131] DENZLER, D. N. ; HESS, Ch ; DUDEK, R. ; WAGNER, S. ; FRISCHKORN, Ch ; WOLF, M. ; ERTL, G.: Interfacial structure of water on Ru(001) investigated by vibrational spectroscopy. In: *Chemical Physics Letters* 367 (2003), Nr. 5-6, S. 618–24
- [132] BANGE, K. ; MADEY, T. E. ; SASS, J. K.: CHARACTERIZATION OF OH(AD) FORMATION BY REACTION BETWEEN H<sub>2</sub>O AND O(AD) ON AG(110). In: *Surface Science* 152 (1985), Nr. APR, S. 550–558. – Times Cited: 39
- [133] DING, X. M. ; GARFUNKEL, E. ; DONG, G. S. ; YANG, S. ; HOU, X. Y. ; WANG, X.: THE ADSORPTION OF WATER ON CLEAN AND OXYGEN-COVERED AG(100) STUDIED BY HIGH-RESOLUTION ELECTRON-ENERGY LOSS SPECTROSCOPY. In: *Journal of Vacuum Science and Technology a-Vacuum Surfaces and Films* 4 (1986), Nr. 3, S. 1468–1470. – 2

- [134] AHMED, S. I. U. ; PERRY, S. S. ; EL-BJEIRAMI, O.: Desorption and reaction of water on MgO(100) studied as a function of surface preparation. In: *Journal of Physical Chemistry B* 104 (2000), Nr. 14, S. 3343–3348
- [135] GUNSTER, J. ; LIU, G. ; STULTZ, J. ; KRISCHOK, S. ; GOODMAN, D. W.: Water and methanol adsorption on MgO(100)/Mo(100) studied by electron spectroscopies and thermal programmed desorption. In: *Journal of Physical Chemistry B* 104 (2000), Nr. 24, S. 5738–5743
- [136] STERRER, M ; RISSE, T ; FREUND, HJ: Low temperature infrared spectra of CO adsorbed on the surface of MgO(001) thin films. In: *SURFACE SCIENCE* 596 (2005), DEC 10, Nr. 1-3, S. 222–228. – ISSN 0039–6028
- [137] FINOCCHI, F. ; HACQUART, R. ; NAUD, C. ; JUPILLE, J.: Hydroxyl-defect complexes on hydrated MgO smokes. In: *Journal of Physical Chemistry C* 112 (2008), Nr. 34, S. 13226–13231
- [138] HARUTA, M. ; KOBAYASHI, T. ; SANO, H. ; YAMADA, N.: NOVEL GOLD CATALYSTS FOR THE OXIDATION OF CARBON-MONOXIDE AT A TEMPERATURE FAR BELOW 0-DEGREES-C. In: *Chemistry Letters* (1987), Nr. 2, S. 405–408
- [139] HARUTA, M. ; YAMADA, N. ; KOBAYASHI, T. ; IJIMA, S.: GOLD CATALYSTS PREPARED BY COPRECIPITATION FOR LOW-TEMPERATURE OXIDATION OF HYDROGEN AND OF CARBON-MONOXIDE. In: *Journal of Catalysis* 115 (1989), Nr. 2, S. 301–309
- [140] HARUTA, M. ; TSUBOTA, S. ; KOBAYASHI, T. ; KAGEYAMA, H. ; GENET, M. J. ; DELMON, B.: LOW-TEMPERATURE OXIDATION OF CO OVER GOLD SUPPORTED ON TiO<sub>2</sub>,  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, AND CO<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. In: *Journal of Catalysis* 144 (1993), Nr. 1, S. 175–192
- [141] BONGIORNO, A. ; LANDMAN, U.: Water-enhanced catalysis of CO oxidation on free and supported gold nanoclusters. In: *Physical Review Letters* 95 (2005), Nr. 10
- [142] HARUTA, M.: Size- and support-dependency in the catalysis of gold. In: *Catalysis Today* 36 (1997), Nr. 1, S. 153–166. – Workshop on Environmental Catalysis - The Role of IB Metals NOV 02-03, 1995 OSAKA NATL RES INST, IKEDA, JAPAN
- [143] VALDEN, M. ; LAI, X. ; GOODMAN, D. W.: Onset of catalytic activity of gold clusters on titania with the appearance of nonmetallic properties. In: *Science* 281 (1998), Nr. 5383, S. 1647–1650



- [144] KONIG, T. ; SIMON, G. H. ; RUST, H. P. ; HEYDE, M.: Work Function Measurements of Thin Oxide Films on Metals-MgO on Ag(001). In: *Journal of Physical Chemistry C* 113 (2009), Nr. 26, S. 11301–11305
- [145] PACCHIONI, G. ; GIORDANO, L. ; BAISTROCCHI, M.: Charging of metal atoms on ultrathin MgO/Mo(100) films. In: *Physical Review Letters* 94 (2005), Nr. 22
- [146] BENIA, H. M. ; LIN, X. ; GAO, H. J. ; NILIUS, N. ; FREUND, H. J.: Nucleation and growth of gold on MgO thin films: A combined STM and luminescence study. In: *Journal of Physical Chemistry C* 111 (2007), Nr. 28, S. 10528–10533
- [147] FRONDELIUS, P. ; HAKKINEN, H. ; HONKALA, K.: Adsorption of gold clusters on metal-supported MgO: Correlation to electron affinity of gold. In: *Physical Review B* 76 (2007), Nr. 7
- [148] KULAWIK, M. ; NILIUS, N. ; FREUND, H. J.: Influence of the metal substrate on the adsorption properties of thin oxide layers: Au atoms on a thin alumina film on NiAl(110). In: *Physical Review Letters* 96 (2006), Nr. 3
- [149] NILIUS, N. ; GANDUGLIA-PIROVANO, M. V. ; BRAZDOVA, V. ; KULAWIK, M. ; SAUER, J. ; FREUND, H. J.: Counting electrons transferred through a thin alumina film into Au chains. In: *Physical Review Letters* 100 (2008), Nr. 9
- [150] SIMIC-MILOSEVIC, V. ; HEYDE, M. ; NILIUS, N. ; KONIG, T. ; RUST, H. P. ; STERRER, M. ; RISSE, T. ; FREUND, H. J. ; GIORDANO, L. ; PACCHIONI, G.: Au dimers on thin MgO(001) films: Flat and charged or upright and neutral? In: *Journal of the American Chemical Society* 130 (2008), Nr. 25, S. 7814–+
- [151] STERRER, M. ; RISSE, T. ; HEYDE, M. ; RUST, H. P. ; FREUND, H. J.: Crossover from three-dimensional to two-dimensional geometries of Au nanostructures on thin MgO(001) films: A confirmation of theoretical predictions. In: *Physical Review Letters* 98 (2007), Nr. 20
- [152] STERRER, M. ; RISSE, T. ; POZZONI, U. M. ; GIORDANO, L. ; HEYDE, M. ; RUST, H. P. ; PACCHIONI, G. ; FREUND, H. J.: Control of the charge state of metal atoms on thin MgO films. In: *Physical Review Letters* 98 (2007), Nr. 9
- [153] YULIKOV, M. ; STERRER, M. ; HEYDE, M. ; RUST, H. P. ; RISSE, T. ; FREUND, H. J. ; PACCHIONI, G. ; SCAGNELLI, A.: Binding of single gold atoms on thin MgO(001) films. In: *Physical Review Letters* 96 (2006), Nr. 14
- [154] YOON, B ; HAKKINEN, H ; LANDMAN, U ; WORZ, AS ; ANTONIETTI, JM ; ABBET, S ; JUDAI, K ; HEIZ, U: Charging effects on bonding and catalyzed oxidation of

- CO on Au-8 clusters on MgO. In: *SCIENCE* 307 (2005), JAN 21, Nr. 5708, S. 403–407. – ISSN 0036–8075
- [155] STERRER, M. ; YULIKOV, M. ; FISCHBACH, E. ; HEYDE, M. ; RUST, H. P. ; PACCHIONI, G. ; RISSE, T. ; FREUND, H. J.: Interaction of gold clusters with color centers on MgO(001) films. In: *Angewandte Chemie-International Edition* 45 (2006), S. 2630–2632
- [156] GIORDANO, Livia ; PACCHIONI, Gianfranco: Charge transfers at metal/oxide interfaces: a DFT study of formation of K[small delta]+ and Au[small delta]- species on MgO/Ag(100) ultra-thin films from deposition of neutral atoms. In: *Physical Chemistry Chemical Physics* 8 (2006), Nr. 28, S. 3335–3341
- [157] YOON, B. ; HAKKINEN, H. ; LANDMAN, U. ; WORZ, A. S. ; ANTONIETTI, J. M. ; ABBET, S. ; JUDAI, K. ; HEIZ, U.: Charging effects on bonding and catalyzed oxidation of CO on Au-8 clusters on MgO. In: *Science* 307 (2005), Nr. 5708, S. 403–407
- [158] ZHANG, C. ; YOON, B. ; LANDMAN, U.: Predicted oxidation of CO catalyzed by au nanoclusters on a thin defect-free MgO film supported on a Mo(100) surface. In: *Journal of the American Chemical Society* 129 (2007), Nr. 8, S. 2228–+
- [159] PACCHIONI, G. ; SICOLO, S. ; DI VALENTIN, C. ; CHIESA, M. ; GIAMELLO, E.: A route toward the generation of thermally stable Au cluster anions supported on the MgO surface. In: *Journal of the American Chemical Society* 130 (2008), Nr. 27, S. 8690–8695
- [160] STERRER, M. ; RISSE, T. ; HEYDE, M. ; RUST, H. P. ; FREUND, H. J.: Crossover from three-dimensional to two-dimensional geometries of Au nanostructures on thin MgO(001) films: A confirmation of theoretical predictions. In: *Physical Review Letters* 98 (2007), Nr. 20
- [161] MEYER, R. ; LEMIRE, C. ; SHAIKHUTDINOV, S. K. ; FREUND, H.: Surface chemistry of catalysis by gold. In: *Gold Bulletin* 37 (2004), Nr. 1-2, S. 72–+. – Gold 2003 Conference SEP 28-OCT 01, 2003 Vancouver, CANADA
- [162] DUMAS, P. ; TOBIN, R. G. ; RICHARDS, P. L.: STUDY OF ADSORPTION STATES AND INTERACTIONS OF CO ON EVAPORATED NOBLE-METAL SURFACES BY INFRARED-ABSORPTION SPECTROSCOPY .1. SILVER. In: *Surface Science* 171 (1986), Nr. 3, S. 555–578. – Times Cited: 47
- [163] DUMAS, P. ; TOBIN, R. G. ; RICHARDS, P. L.: STUDY OF ADSORPTION STATES AND INTERACTIONS OF CO ON EVAPORATED NOBLE-METAL

- SURFACES BY INFRARED-ABSORPTION SPECTROSCOPY .2. GOLD AND COPPER. In: *Surface Science* 171 (1986), Nr. 3, S. 579–599. – Times Cited: 60
- [164] RUGGIERO, C. ; HOLLINS, P.: Adsorption of carbon monoxide on the gold(332) surface. In: *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions* 92 (1996), Nr. 23, S. 4829–4834. – Times Cited: 58
- [165] GOTTFRIED, J. M. ; SCHMIDT, K. J. ; SCHROEDER, S. L. M. ; CHRISTMANN, K.: Adsorption of carbon monoxide on Au(110)-(1 x 2). In: *Surface Science* 536 (2003), Nr. 1-3, S. 206–224. – Times Cited: 58
- [166] BOND, G. C. ; THOMPSON, D. T.: Catalysis by gold. In: *Catalysis Reviews-Science and Engineering* 41 (1999), Nr. 3-4, S. 319–388. – Times Cited: 888
- [167] BORONAT, M. ; CONCEPCION, P. ; CORMA, A.: Unravelling the Nature of Gold Surface Sites by Combining IR Spectroscopy and DFT Calculations. Implications in Catalysis. In: *Journal of Physical Chemistry C* 113 (2009), Nr. 38, S. 16772–16784. – Times Cited: 1
- [168] SHAIKHUTDINOV, S. K. ; MEYER, R. ; NASCHITZKI, M. ; BAUMER, M. ; FREUND, H. J.: Size and support effects for CO adsorption on gold model catalysts. In: *Catalysis Letters* 86 (2003), Nr. 4, S. 211–219. – Times Cited: 66
- [169] HE, J. W. ; ESTRADA, C. A. ; CORNEILLE, J. S. ; WU, M. C. ; GOODMAN, D. W.: CO ADSORPTION ON ULTRATHIN MGO FILMS GROWN ON A MO(100) SURFACE - AN IRAS STUDY. In: *Surface Science* 261 (1992), Nr. 1-3, S. 164–170
- [170] DIEMANT, T. ; ZHAO, Z. ; RAUSCHER, H. ; BANSMANN, J. ; BEHM, R. J.: Interaction of CO with planar Au/TiO<sub>2</sub> model catalysts at elevated pressures. In: *Topics in Catalysis* 44 (2007), Nr. 1-2, S. 83–93. – Times Cited: 8
- [171] LIN, X. ; NILIUS, N. ; FREUND, H. J. ; WALTER, M. ; FRONDELIUS, P. ; HONKALA, K. ; HAKKINEN, H.: Quantum Well States in Two-Dimensional Gold Clusters on MgO Thin Films. In: *Physical Review Letters* 102 (2009), Nr. 20. – Times Cited: 8
- [172] SICOLO, S. ; GIORDANO, L. ; PACCHIONI, G.: CO Adsorption on One-, Two-, and Three-Dimensional Au Clusters Supported on MgO/Ag(001) Ultrathin Films. In: *Journal of Physical Chemistry C* 113 (2009), Nr. 23, S. 10256–10263
- [173] LIN, Xiao ; YANG, Bing ; BENIA, Hadj-Mohamed ; MYRACH, Philipp ; YULIKOV, Maxim ; AUMER, Andreas ; BROWN, Matthew ; STERRER, Martin ; BONDARCHUK, Oleksander ; KIESERITZKY, Esther ; ROCKER, Jan ; RISSE, Thomas ;

- GAO, Hongjun ; NILIUS, Niklas ; FREUND, Hans-Joachim: Charge-mediated adsorption behavior of CO on MgO-supported Au clusters. submitted (2010), Nr. ja-2010-01188x Journal of the American Chemical Society
- [174] CHIMENTAO, R. J. ; MEDINA, F. ; FIERRO, J. L. G. ; LLORCA, J. ; SUEIRAS, J. E. ; CESTEROS, Y. ; SALAGRE, P.: Propene epoxidation by nitrous oxide over Au-Cu/TiO<sub>2</sub> alloy catalysts. In: *Journal of Molecular Catalysis a-Chemical* 274 (2007), Nr. 1-2, S. 159–168
- [175] EDWARDS, J. K. ; HUTCHINGS, G. J.: Palladium and Gold-Palladium Catalysts for the Direct Synthesis of Hydrogen Peroxide. In: *Angewandte Chemie-International Edition* 47 (2008), Nr. 48, S. 9192–9198. – International Symposium on Creation and Control of Advanced Selective Catalysis 2008 Kyoto, JAPAN
- [176] JOSHI, A. M. ; DELGASS, W. N. ; THOMSON, K. T.: Investigation of gold-silver, gold-copper, and gold-palladium dimers and trimers for hydrogen peroxide formation from H<sub>2</sub> and O<sub>2</sub>. In: *Journal of Physical Chemistry C* 111 (2007), Nr. 20, S. 7384–7395
- [177] ROJLUECHAI, S. ; CHAVADEJ, S. ; SCHWANK, J. W. ; MEEYOO, V.: Catalytic activity of ethylene oxidation over Au, Ag and Au-Ag catalysts: Support effect. In: *Catalysis Communications* 8 (2007), S. 57–64
- [178] SCHWANK, J. ; BALAKRISHNAN, K. ; SACHDEV, A. ; VOLTER, J. ; RYCZKOWSKI, J. ; FIGUERAS, F. ; GRUNERT, W. ; MENON, P. G. ; CLARKE, J. K. A. ; COENEN, J. ; PAFFETT, M.: BIMETALLIC PT-SN/AL<sub>2</sub>O<sub>3</sub> AND PT-AU/SIO<sub>2</sub> CATALYSTS - A COMPARISON OF REACTIVITY, ADSORPTION BEHAVIOR AND MICROSTRUCTURE. In: *New Frontiers in Catalysis, Pts a-C* 75 (1993), S. 905–918. – Gucci, L Solymosi, F Tetenyi, P 10TH INTERNATIONAL CONGRESS ON CATALYSIS JUL 19-24, 1992 BUDAPEST, HUNGARY
- [179] VAZQUEZ-ZAVALA, A. ; GARCIA-GOMEZ, J. ; GOMEZ-CORTES, A.: Study of the structure and selectivity of Pt-Au catalysts supported on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, and SiO<sub>2</sub>. In: *Applied Surface Science* 167 (2000), Nr. 3-4, S. 177–183
- [180] WANG, A. Q. ; CHANG, C. M. ; MOU, C. Y.: Evolution of catalytic activity of Au-Ag bimetallic nanoparticles on mesoporous support for CO oxidation. In: *Journal of Physical Chemistry B* 109 (2005), Nr. 40, S. 18860–18867
- [181] CHEN, M. S. ; GOODMAN, D. W. ; KUMAR, D. ; YI, C. W.: Catalysis by Pd-Au: From single crystals to nanoparticles. In: *Abstracts of Papers of the American Chemical Society* 230 (2005), S. 423–ANYL. – 230th National Meeting of the American-Chemical-Society AUG 28-SEP 01, 2005 Washington, DC

- [182] CHEN, M. S. ; KUMAR, D. ; YI, C. W. ; GOODMAN, D. W.: The promotional effect of gold in catalysis by palladium-gold. In: *Science* 310 (2005), Nr. 5746, S. 291–293
- [183] CALAZA, F. ; LI, Z. ; GAO, F. ; BOSCOBOINIK, J. ; TYSOE, W. T.: The adsorption and reaction of vinyl acetate on Au/Pd(111) alloy surfaces. In: *Surface Science* 602 (2008), Nr. 22, S. 3523–3530
- [184] ALLISON, E. G. ; BOND, G. C.: STRUCTURE AND CATALYTIC PROPERTIES OF PALLADIUM-SILVER AND PALLADIUM-GOLD ALLOYS. In: *Catalysis Reviews-Science and Engineering* 7 (1972), Nr. 2, S. 233–289
- [185] DIMITRATOS, N. ; LOPEZ-SANCHEZ, J. A. ; LENNON, D. ; PORTA, F. ; PRATI, L. ; VILLA, A.: Effect of particle size on monometallic and bimetallic (Au,Pd)/C on the liquid phase oxidation of glycerol. In: *Catalysis Letters* 108 (2006), Nr. 3-4, S. 147–153
- [186] ENACHE, D. I. ; EDWARDS, J. K. ; LANDON, P. ; SOLSONA-ESPRIU, B. ; CARLEY, A. F. ; HERZING, A. A. ; WATANABE, M. ; KIELY, C. J. ; KNIGHT, D. W. ; HUTCHINGS, G. J.: Solvent-free oxidation of primary alcohols to aldehydes using Au-Pd/TiO<sub>2</sub> catalysts. In: *Science* 311 (2006), Nr. 5759, S. 362–365
- [187] WANG, D. ; VILLA, A. ; PORTA, F. ; PRATI, L. ; SU, D. S.: Bimetallic gold/palladium catalysts: Correlation between nanostructure and synergistic effects. In: *Journal of Physical Chemistry C* 112 (2008), Nr. 23, S. 8617–8622
- [188] DIMITRATOS, N. ; VILLA, A. ; PRATI, L.: Liquid Phase Oxidation of Glycerol Using a Single Phase (Au-Pd) Alloy Supported on Activated Carbon: Effect of Reaction Conditions. In: *Catalysis Letters* 133 (2009), Nr. 3-4, S. 334–340
- [189] VENEZIA, A. M. ; LA PAROLA, V. ; PAWELEC, B. ; FIERRO, J. L. G.: Hydrogenation of aromatics over Au-Pd/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts; support acidity effect. In: *Applied Catalysis a-General* 264 (2004), Nr. 1, S. 43–51
- [190] PAWELEC, B. ; VENEZIA, A. M. ; LA PAROLA, V. ; CANO-SERRANO, E. ; CAMPOS-MARTIN, J. M. ; FIERRO, J. L. G.: AuPd alloy formation in Au-Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts and its role on aromatics hydrogenation. In: *Applied Surface Science* 242 (2005), Nr. 3-4, S. 380–391
- [191] PICCOLO, L. ; PIEDNOIR, A. ; BERTOLINI, J. C.: Pd-Au single-crystal surfaces: Segregation properties and catalytic activity in the selective hydrogenation of 1,3-butadiene. In: *Surface Science* 592 (2005), Nr. 1-3, S. 169–181

- [192] PIEDNOIR, A. ; LANGUILLE, M. A. ; PICCOLO, L. ; VALCARCEL, A. ; AIRES, Fjcs ; BERTOLINI, J. C.: Pd(111) versus Pd-Au(111) in carbon monoxide oxidation under elevated pressures. In: *Catalysis Letters* 114 (2007), S. 110–114
- [193] GAO, F. ; WANG, Y. L. ; GOODMAN, D. W.: CO Oxidation over AuPd(100) from Ultrahigh Vacuum to Near-Atmospheric Pressures: CO Adsorption-Induced Surface Segregation and Reaction Kinetics. In: *Journal of Physical Chemistry C* 113 (2009), Nr. 33, S. 14993–15000
- [194] LANDON, P. ; COLLIER, P. J. ; PAPWORTH, A. J. ; KIELY, C. J. ; HUTCHINGS, G. J.: Direct formation of hydrogen peroxide from H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> using a gold catalyst. In: *Chemical Communications* (2002), Nr. 18, S. 2058–2059
- [195] EDWARDS, J. K. ; SOLSONA, B. ; N, E. N. ; CARLEY, A. F. ; HERZING, A. A. ; KIELY, C. J. ; HUTCHINGS, G. J.: Switching Off Hydrogen Peroxide Hydrogenation in the Direct Synthesis Process. In: *Science* 323 (2009), Nr. 5917, S. 1037–1041
- [196] TRIMM, D. L. ; ONSAN, Z. I.: Onboard fuel conversion for hydrogen-fuel-cell-driven vehicles. In: *Catalysis Reviews-Science and Engineering* 43 (2001), Nr. 1-2, S. 31–84
- [197] BONAROWSKA, M. ; MALINOWSKI, A. ; JUSZCZYK, W. ; KARPINSKI, Z.: Hydrodechlorination of CCl<sub>2</sub>F<sub>2</sub> (CFC-12) over silica-supported palladium-gold catalysts. In: *Applied Catalysis B-Environmental* 30 (2001), Nr. 1-2, S. 187–193
- [198] KUMAR, D. ; CHEN, M. S. ; GOODMAN, D. W.: Synthesis of vinyl acetate on Pd-based catalysts. In: *Catalysis Today* 123 (2007), Nr. 1-4, S. 77–85
- [199] YI, C. W. ; LUO, K. ; WEI, T. ; GOODMAN, D. W.: The composition and structure of Pd-Au surfaces. In: *Journal of Physical Chemistry B* 109 (2005), S. 18535–18540
- [200] WEI, T. ; WANG, J. ; GOODMAN, D. W.: Characterization and chemical properties of Pd-Au alloy surfaces. In: *Journal of Physical Chemistry C* 111 (2007), Nr. 25, S. 8781–8788
- [201] HAN, P. ; GOODMAN, D. W.: Controlling the size and distribution of Pd-Au nanoparticles on TiO<sub>2</sub>(110). In: *Journal of Physical Chemistry C* 112 (2008), Nr. 16, S. 6390–6397
- [202] RAINER, D. R. ; XU, C. ; HOLMBLAD, P. M. ; GOODMAN, D. W.: Pd, Cu, and Au particles on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films: An infrared reflection absorption spectroscopy study of monometallic and bimetallic planar model supported catalysts. In: *Journal of Vacuum Science and Technology a-Vacuum Surfaces and Films* 15 (1997), Nr. 3,

- S. 1653–1662. – 43rd American-Vacuum-Society Symposium OCT 14-18, 1996 PHILADELPHIA, PA
- [203] REIFSNYDER, S. N. ; LAMB, H. H.: Characterization of silica-supported Pd-Au clusters by X-ray absorption spectroscopy. In: *Journal of Physical Chemistry B* 103 (1999), Nr. 2, S. 321–329
  - [204] LUO, K. ; WEI, T. ; YI, C. W. ; AXNANDA, S. ; GOODMAN, A. W.: Preparation and characterization of silica supported Au-Pd model catalysts. In: *Journal of Physical Chemistry B* 109 (2005), Nr. 49, S. 23517–23522
  - [205] GLASPELL, G. ; FUOCO, L. ; EL-SHALL, M. S.: Microwave synthesis of supported Au and Pd nanoparticle catalysts for CO oxidation. In: *Journal of Physical Chemistry B* 109 (2005), Nr. 37, S. 17350–17355
  - [206] HURTADO-JUAN, M. A. ; YEUNG, C. M. Y. ; TSANG, S. C.: A study of co-precipitated bimetallic gold catalysts for water-gas shift reaction. In: *Catalysis Communications* 9 (2008), Nr. 7, S. 1551–1557
  - [207] WOLTER, K. ; SEIFERTH, O. ; KUHLENBECK, H. ; BAUMER, M. ; FREUND, H. J.: Infrared spectroscopic investigation of CO adsorbed on Pd aggregates deposited on an alumina model support. In: *Surface Science* 399 (1998), Nr. 2-3, S. 190–198





# Selbständigkeitserklärung

Ich erkläre, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig und nur unter Verwendung der angegebenen Literatur und Hilfsmittel angefertigt habe.

Berlin, den 27.04.2010

Andreas Aumer